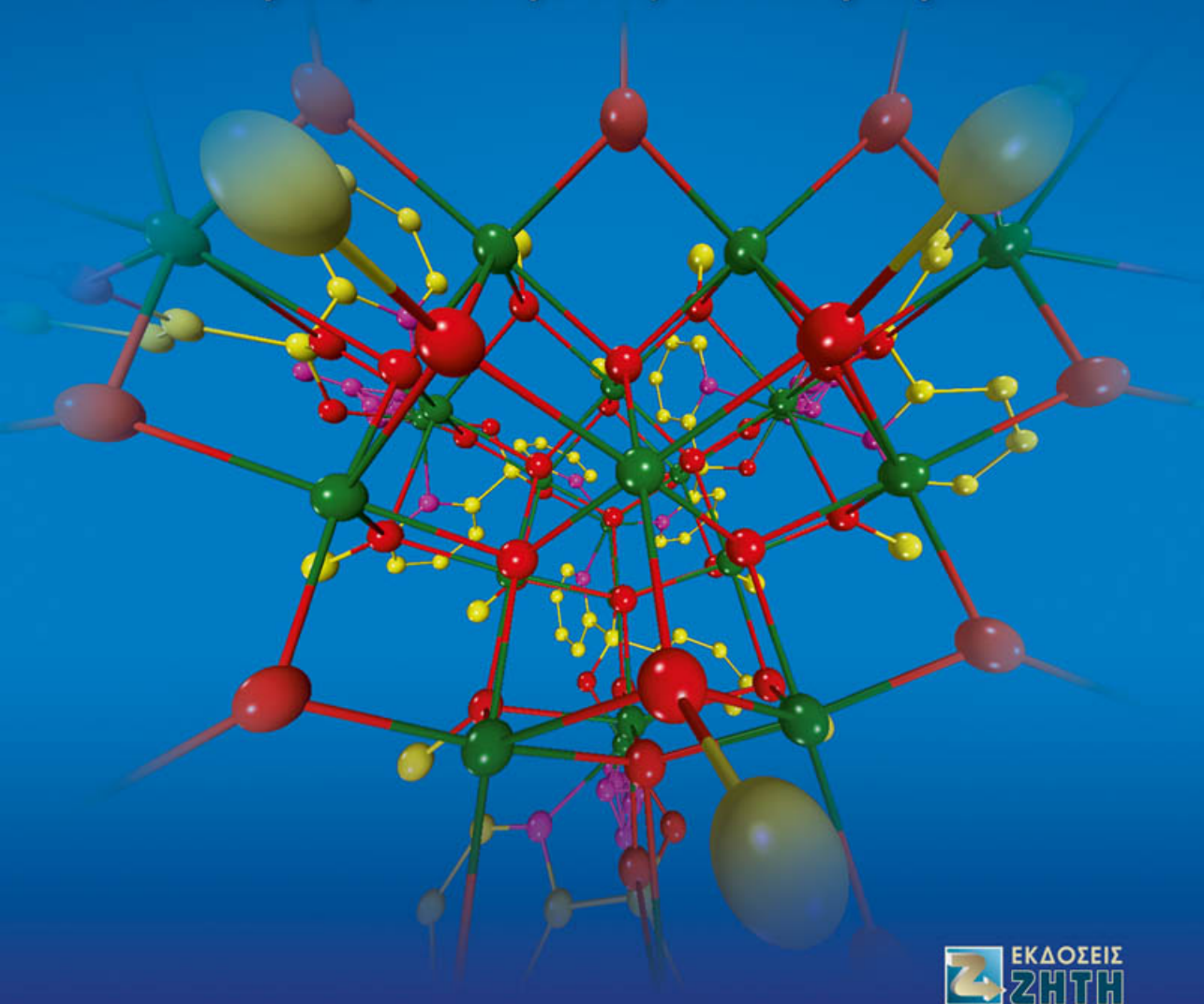


Δημήτρης Κεσίσογλου

Περικλής Ακρίβος

# Χημεία Ενώσεων Συναρμογής

Θεωρία, Ασκήσεις & Πειράματα



*Κάθε γνήσιο αντίτυπο φέρει την υπογραφή του συγγραφέα.*

ISBN 978-960-456-332-6

© Copyright, Φεβρουάριος 2013, Κεσίσογλου Δημήτρης, Ακρίβος Περικλής, Εκδόσεις Ζήτη

---

*Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του εκδότη κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευσή του συνόλου ή μέρους του έργου.*

---

**Φωτοστοιχειοθεσία**

**Εκτύπωση  
Βιβλιοδεσία**

**Π. ΖΗΤΗ & ΣΙΑ ΟΕ**

18<sup>ο</sup> χλμ Θεσσαλονίκης - Περαιάς  
Τ.Θ. 4171 • Περαιά Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19  
Τηλ.: 2392.072.222 - Fax: 2392.072.229 • e-mail: info@ziti.gr



**www.ziti.gr**

**ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ - ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΔΙΑΘΕΣΗ:**

Αρμενοπούλου 27 - 546 35 Θεσσαλονίκη • Τηλ.: 2310-203.720 • Fax 2310-211.305  
e-mail: sales@ziti.gr

**ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΑΘΗΝΩΝ - ΕΝΩΣΗ ΕΚΔΟΤΩΝ ΒΙΒΛΙΟΥ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ:**

Στοά του Βιβλίου (Πεσμαζόγλου 5) - 105 64 ΑΘΗΝΑ • Τηλ.-Fax: 210-3211.097

**ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ - ΑΠΟΘΗΚΗ ΑΘΗΝΩΝ:**

Χαριλάου Τρικούπη 22 - Τ.Κ. 106 79, Αθήνα • Τηλ.-Fax: 210-3816.650  
e-mail: athina@ziti.gr

**ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ:** [www.ziti.gr](http://www.ziti.gr)

## Πρόλογος

Ο σκοπός αυτού του βιβλίου είναι να δώσει στον αναγνώστη μια αρκετά αναλυτική γνώση για τη Χημεία Ενώσεων Συναρμογής και το ρόλο της στην κατανόηση της λειτουργίας είτε των βιολογικών συστημάτων είτε των υλικών.

Στο **πρώτο μέρος** και στο **πρώτο κεφάλαιο** δίνονται οι πιο κοινές δράσεις που γίνονται αντιληπτές από τον άνθρωπο και συντελούν είτε στην επιβίωσή του είτε στην καθημερινότητά του, ούτως ώστε ο αναγνώστης να αντιληφθεί τη σπουδαιότητα και το ρόλο των ενώσεων συναρμογής, ελπίζοντας ότι θα του δημιουργηθεί η περιέργεια να γνωρίσει το αντικείμενο αυτό σε βάθος στα επόμενα κεφάλαια. Επίσης σ' αυτό το εισαγωγικό κεφάλαιο θα παρουσιαστεί μια γενική εικόνα της Χημείας Ενώσεων Συναρμογής, καθώς και τα πρώτα βήματα στην ανάπτυξη αυτού του κλάδου της Ανόργανης Χημείας.

Στο **δεύτερο κεφάλαιο** θα δοθούν λεπτομερώς η ονοματολογία και οι ισομέρειες που απαντώνται στις Ενώσεις Συναρμογής, όπως έχουν καθοριστεί από την Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC), με σκοπό ο φοιτητής να έλθει σε επαφή με την αγγλική ορολογία η οποία αποτελεί το σύγχρονο τρόπο συνεννόησης των χημικών σε παγκόσμιο επίπεδο.

Στο **τρίτο κεφάλαιο** θα δοθεί μια γενική κατάταξη των ενώσεων συναρμογής με βάση το ligand. Ο αναγνώστης πρέπει να γνωρίζει ότι υπάρχουν πολλές δυνατότητες κατατάξεις, π.χ. με βάση το κεντρικό άτομο, το ligand, τη γεωμετρία κλπ. Η κατάταξη με βάση το ligand ελπίζουμε ότι βοηθάει περισσότερο στο να κατανοήσει ο φοιτητής την έννοια της Ένωσης Συναρμογής.

Στα κεφάλαια *τέσσερα* και *πέντε* εξετάζονται οι Ενώσεις Συναρμογής, με βάση τις θεωρίες που έχουν αναπτυχθεί για την ερμηνεία της φασματοσκοπικής και χημικής τους συμπεριφοράς. Ορισμένες γνώσεις που θεωρούνται προαπαιτούμενες για την κατανόηση των θεωριών που αναπτύχθηκαν, δίνονται με όσο το δυνατό πιο απλό τρόπο ώστε να συμβάλλουν στην καλύτερη κατανόηση την συμπεριφοράς των Ενώσεων Συναρμογής.

Στα κεφάλαια *έξι* και *επτά* επιχειρείται να δοθεί μια στοιχειώδης ομαδοποίηση των αντιδράσεων σύνθεσης των ενώσεων συναρμογής και της χημικής συμπεριφοράς. Θα πρέπει όμως να τονισθεί ότι οι μέθοδοι αυτοί δεν έχουν καθολική εφαρμογή για όλα τα μεταλλικά ιόντα.

Τέλος στα κεφάλαια *οκτώ* και *εννιά* επιχειρείται η σύνδεση και η ανάδειξη του ρόλου της Χημείας Ενώσεων Συναρμογής στην ερμηνεία της δομής και της δράσης είτε των βιολογικών συστημάτων είτε των υλικών. Δίνονται ακόμη ορισμένες εφαρμογές, χωρίς να καλύπτουν πλήρως όλες τις δυνατότητες των ενώσεων συναρμογής στις εφαρμοσμένες επιστήμες.

Στο **δεύτερο μέρος**, κεφάλαιο *δέκα*, δίνεται μια σειρά ασκήσεων με σκοπό να δημιουργήσουν προβληματισμό στον αναγνώστη και να καταλάβει πως από την παράθεση πειραματικών δεδομένων πηγαίνουμε, με την χρήση των θεωριών και της γνώσης που παρατίθεται στα προηγούμενα κεφάλαια, στην ερμηνεία της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων των ενώσεων συναρμογής. Περιγράφεται, σε αρκετές λυμένες ασκήσεις, αναλυτικά ο τρόπος σκέψης που πρέπει να αναπτύξει κάποιος για να δώσει την σωστή απάντηση και δίνονται επίσης σειρά άλυτων ασκήσεων για εξάσκηση.

Το **τρίτο μέρος** της «Χημείας Ενώσεων Συναρμογής» ασχολείται στα κεφάλαια *11-16*, με τη σύνθεση και τη μελέτη των ενώσεων συναρμογής. Θα εξεταστούν οι κυριότερες φασματοσκοπικές τεχνικές, που επιτρέπουν να βγουν συμπεράσματα για τη δομή, την μαγνητική συμπεριφορά και τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των Ενώσεων Συναρμογής και οι οποίες είναι διαθέσιμες στον φοιτητή.

Όπως έχει αναφερθεί και στο πρώτο μέρος, η χημεία ενώσεων συναρμογής αποτελεί το κύριο αντικείμενο γνώσης για την κατανόηση της συμπεριφοράς και δράσης των βιολογικών συστημάτων. Η παρασκευή και η μελέτη ενώσεων-μοντέλων αποτελεί ένα δυναμικό κλάδο της Βιοανόργανης Χημείας, της χημείας που εξετάζει το ρόλο των ανόργανων στοιχείων στα βιολογικά συστήματα. Πολλές από τις ενώσεις που θα παρασκευαστούν και θα μελετηθούν στο πειραματικό μέρος, έχουν χρησιμοποιηθεί ως δυναμικά μοντέλα μελέτης μεταλλικών κέντρων μεταλλοπρωτεϊνών και μεταλλοενζύμων.

Πιο συγκεκριμένα, στο *ενδέκατο κεφάλαιο* αυτού του τόμου θα δοθούν γενικά χαρακτηριστικά της φασματοσκοπίας και των μετάλλων σε σχέση με την κατάταξή τους στον περιοδικό πίνακα.

Στο *δωδέκατο κεφάλαιο* παρουσιάζονται οι αρχές στις οποίες στηρίζεται η φασματοσκοπία υπερύθρου ή δονητική φασματοσκοπία (IR) και οι δυνατότητες που προσφέρει για τη μελέτη των ενώσεων συναρμογής.

Το *δέκατο τρίτο κεφάλαιο* διαπραγματεύεται την ηλεκτρονική φασματοσκοπία ή φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), η οποία αποτελεί μία από τις δυναμικότερες τεχνικές, κυρίως για τη μελέτη διαλυμάτων των ενώσεων συναρμογής.

Στο δέκατο τέταρτο κεφάλαιο εξετάζονται οι ενώσεις συναρμογής ως μαγνητικά υλικά και παρουσιάζονται οι δυνατότητες που δίνουν οι μαγνητικές μετρήσεις στην ερμηνεία δομικών χαρακτηριστικών των συμπλόκων.

Στο δέκατο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται ορισμένες εφαρμογές φασματοσκοπικών μεθόδων στη μελέτη της χημικής ισορροπίας των ενώσεων συναρμογής σε διάλυμα.

Στο τελευταίο δέκατο έκτο κεφάλαιο δίνεται η σύνθεσή και η μελέτη με φασματοσκοπικές ή μαγνητικές μεθόδους πέντε ενοτήτων ενώσεων συναρμογής.

Κάθε μία ενότητα έχει ορισμένα χαρακτηριστικά, τα οποία θα επιτρέψουν στο φοιτητή ή χημικό, που θέλει να ασχοληθεί με τις ενώσεις συναρμογής, να κατανοήσει τόσο τη θεωρία που αναπτύσσεται στο πρώτο μέρος, όσο και να εκτιμήσει τη σημασία που παίζει η καλή γνώση της θεωρίας στη διερεύνηση του περιβάλλοντός μας.

Θεσσαλονίκη, Ιανουάριος 2013

Οι συγγραφείς

## Περιεχόμενα

### ΜΕΡΟΣ Ι

#### ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ | ΘΕΩΡΙΑ

### Κεφάλαιο 1

#### Η Χημεία Ενώσεων Συναρμογής και η Σημασία της

1.1	Χημεία Ενώσεων Συναρμογής και Βιολογικά Συστήματα .....	24
1.1.1	Η Παρουσία των Χημικών Στοιχείων στα Βιολογικά Συστήματα.....	25
1.1.2	Ο Ρόλος του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής.....	28
1.1.3	Παράγοντες που επηρεάζουν τα Δυναμικά Οξειδοαναγωγής στις Ενώσεις Συναρμογής .....	28
1.1.4	Ενώσεις Συναρμογής και Βιολογικές Δράσεις .....	29
	(α) Αίμα .....	29
	(β) Αναπνοή.....	30
	(γ) Φωτοσύνθεση.....	32
	(δ) Ατμόσφαιρα.....	34
1.2	Ενώσεις Συναρμογής και Φάρμακα .....	35
1.3	Ενώσεις Συναρμογής και Καταλυτικές Δράσεις .....	38
1.3.1	Καταλύτες Πολυμερισμού Οργανικών Ενώσεων.....	39
1.3.2	Καταλύτες Υδρογόνωσης .....	40
1.3.3	Καταλύτες Καρβονυλίωσης.....	41
1.3.4	Καταλύτες Μεταφοράς Ατόμων Οξυγόνου, Αζώτου ή Άνθρακα (epoxidation, aziridination, cyclopropanation).....	41
1.4	Χημεία Ενώσεων Συναρμογής και Τεχνολογία.....	42
1.4.1	Ενώσεις Συναρμογής ως Χρώματα .....	42
1.4.2	Ενώσεις Συναρμογής σε Εκτυπωτές Laser και Φωτοαντίγραφα .....	43
1.4.3	Ενώσεις Συναρμογής Ηλεκτροχρωμείας στα Γυαλιά Ηλίου, στους χωρίς Αντανάκλαση Καθρέπτες Αυτοκινήτου, και Αποθήκευση Οπτικών Πληροφοριών CD, DVD.....	44
1.4.4	Ενώσεις Συναρμογής στις Φωτοβολταϊκές Κυψελίδες.....	46
1.5	Γενικά Χαρακτηριστικά της Χημείας Ενώσεων Συναρμογής .....	48
1.5.1	Συστατικά των Ενώσεων Συναρμογής .....	48

1.5.2	Στερεοχημεία των Ενώσεων Συναρμογής.....	50
	Αριθμός Συναρμογής 1.....	50
	Αριθμός Συναρμογής 2.....	51
	Αριθμός Συναρμογής 3.....	51
	Αριθμός Συναρμογής 4.....	52
	Αριθμός Συναρμογής 5.....	53
	Αριθμός Συναρμογής 6.....	54
	Πολύεδρα Αριθμών Συναρμογής 5-8.....	56
1.5.3	Διάκριση των Ligands.....	57

## Κεφάλαιο 2

### Ονοματολογία Ενώσεων Συναρμογής

2.1	Γενικοί Κανόνες Ονοματολογίας Ενώσεων Συναρμογής.....	61
2.1.1	Τα Κεντρικά Άτομα.....	61
2.1.2	Η Ένδειξη του Βαθμού Οξειδωσης και της Αναλογίας.....	62
2.1.3	Προθέματα Δομής.....	63
2.1.4	Καταλήξεις.....	64
2.1.5	Σειρά παραθέσεως των Ligands .....	64
2.1.6	Ονοματολογία των Ligands.....	64
	Κατιονικά και ουδέτερα ligands.....	68
2.1.7	Διάκριση Τρόπου Συναρμογής των Ligands .....	70
2.1.8	Χρήση Συντμήσεων.....	72
2.2	Ειδικές Περιπτώσεις Ονοματολογίας.....	74
2.2.1	Σύμπλοκα με Ακόρεστα Μόρια ή Ομάδες.....	74
2.2.2	Προσδιορισμός της Στοιχειομετρίας .....	74
2.2.3	Προσδιορισμός Δομής .....	75
2.2.4	Μεταλλοκένια (metallocenes) .....	78
2.2.5	Παράγωγα του Φερροκενίου (ferrocenes) .....	78
2.2.6	Ρίζες Ferrocenyl .....	80
2.3	Ισομέρεια των Ενώσεων Συναρμογής.....	81
2.3.1	Ισομέρεια Δομής .....	81
	α) Ισομέρεια Σύνδεσης.....	81
	β) Ισομέρεια Ιονισμού .....	82
	γ) Ισομέρεια Συναρμογής .....	82
	δ) Ισομέρεια Πολυμερισμού.....	83
2.3.2	Ισομέρεια Σπιν .....	83
2.3.3	Ισομέρεια των Ligands.....	83
2.3.4	Οπτική Ισομέρεια .....	83

α) Εναντιοϊσομέρεια .....	83
β) Οπτική Ισομέρεια λόγω Τετρασθένειας του Άνθρακα.....	85
2.3.5 Γεωμετρική Ισομέρεια .....	85
2.4 Δι- και Πολυπυρηνικές Ενώσεις Συναρμογής .....	92
2.4.1 Δι- και Πολυπυρηνικά Σύμπλοκα με Ομάδες Γέφυρες .....	92
2.4.2 Εκτεταμένες Δομές.....	93
2.4.3 Δι- και Πολυπυρηνικές Ενώσεις χωρίς Ligands-Γέφυρες .....	94

### Κεφάλαιο 3

#### Τάξεις Ενώσεων Συναρμογής

3.1 Ενώσεις Συναρμογής με Αλογόνα και Ψευδαλογόνα.....	97
3.2 Το Νερό ως Ligand .....	101
3.3 Υδροξο - και Οξο - Σύμπλοκα .....	102
3.4 Υδριδο - Ενώσεις Συναρμογής.....	104
3.5 Ενώσεις Συναρμογής του Διοξυγόνου ( $O_2$ ) και του Διαζώτου ( $N_2$ ).....	106
3.6 Ενώσεις Συναρμογής με Ligands που έχουν Δότες Άτομα N.....	107
3.7 Ενώσεις Συναρμογής με Ligands που έχουν Δότες Άτομα O .....	109
3.8 Καρβονυλικές Ενώσεις Συναρμογής .....	111
3.9 Νιτροζυλο - Ενώσεις Συναρμογής .....	116
3.10 Οργανομεταλλικές Ενώσεις Συναρμογής.....	117
3.11 Ενώσεις Συναρμογής του Κυκλοπενταδιενίου.....	119
3.12 Καρβενο - και Καρβινο - Ενώσεις Συναρμογής.....	121
3.13 Άλλες κατηγορίες Ενώσεων Συναρμογής.....	123

### Κεφάλαιο 4

#### Συμμετρία και Κρυσταλλογραφικά Συστήματα

4.1 Συμμετρία.....	127
4.1.1 Διεργασίες Συμμετρίας .....	128
4.1.2 Στοιχεία Συμμετρίας .....	128
(1) Η Ταυτότητα.....	128
(2) Το Κέντρο Συμμετρίας ή Αναστροφής .....	128
(3) Άξονας Περιστροφής .....	129
(4) Επίπεδο Κατοπτρισμού ή Επίπεδο Συμμετρίας .....	131
(5) Άξονας Στροφοκατοπτρισμού.....	132



4.1.3	Ομάδα Σημείου .....	133
	Ομάδες Σημείου C.....	133
	Ομάδες Σημείου D.....	134
	Κυβικές Ομάδες Σημείου T και O.....	134
4.1.4	Διαδικασία Προσδιορισμού της Ομάδας Σημείου ενός Μορίου .....	134
4.2	Κρυσταλλογραφικά Συστήματα .....	136
4.2.1	Μοναδιαία Κυψελίδα (unit cell).....	136
4.2.2	Ομάδα Χώρου (space group).....	137
4.3	Πίνακες Χαρακτήρων και Συμβολισμοί .....	141
4.4	Πίνακες Χαρακτήρων των Σπουδαιότερων για τη Χημεία Ομάδων Συμμετρίας.....	146
4.4.1	Ομάδες χωρίς Άξονα Συμμετρίας.....	146
4.4.2	Ομάδες μόνο με Άξονες Συμμετρίας .....	147
4.4.3	Ομάδες $C_{nv}$ .....	148
4.4.4	Ομάδες $C_{nh}$ .....	150
4.4.5	Ομάδες $D_n$ .....	152
4.4.6	Ομάδες $D_{nh}$ .....	152
4.4.7	Ομάδες $D_{nd}$ .....	155
4.4.8	Κυβικές Ομάδες Σημείου $T_d$ και $O_h$ .....	157

## Κεφάλαιο 5

### Θεωρίες για το Δεσμό στις Ενώσεις Συναρμογής

5.1	Ιστορικά Στοιχεία .....	159
5.2	Θεωρία του Δεσμού Σθένους (Valence Bond Theory).....	163
5.3	Θεωρία των Μοριακών Τροχιακών (Molecular Orbital Theory) .....	173
5.4	Η Θεωρία του Κρυσταλλικού Πεδίου (Crystal Field Theory).....	178
5.4.1	Ηλεκτρονική Κατάσταση του Ελευθέρου Ιόντος .....	178
5.4.1	Η Θεωρία του Κρυσταλλικού Πεδίου (CFT).....	183
5.4.3	Η Ενέργεια Σταθεροποίησης του Κρυσταλλικού Πεδίου (CFSE) ή Ενέργεια Σταθεροποίησης του Πεδίου των Ligands (LFSE).....	188
5.4.4	Ο $\pi$ - Δεσμός στις Ενώσεις Συναρμογής.....	191
5.4.5	Ηλεκτρονική Δομή των Ενώσεων Συναρμογής .....	194
	α) Ενώσεις Συναρμογής Οκταεδρικής Γεωμετρίας Ασθενούς Πεδίου .....	194
	β) Ενώσεις Συναρμογής Οκταεδρικής Γεωμετρίας Ισχυρού Πεδίου .....	200
	γ) Ενώσεις Συναρμογής Οκταεδρικής Γεωμετρίας Ενδιάμεσου Πεδίου .....	203
5.4.6	Η Διαφοροποίηση των d-Τροχιακών σε άλλες Γεωμετρίες.....	204
	α) Ενώσεις Συναρμογής Τετραεδρικής Γεωμετρίας Ασθενούς Πεδίου .....	204

β) Η Ενέργεια Σταθεροποίησης του Κρυσταλλικού Πεδίου (CFSE) στο Τετράεδρο .....	205
γ) Ενώσεις Συναρμογής Τετραγωνικής Πυραμίδας και Τριγωνικής Διπυραμίδας.....	208
5.5 Αλληλεπίδραση Τροχιάς-Σπιν στις Ενώσεις Συναρμογής .....	213
5.5.1 Αλληλεπίδραση Τροχιάς - Σπιν και μαγνητική ροπή .....	216
5.5.2 Το Φαινόμενο Jahn - Teller .....	219
5.6 Διαγράμματα Tanabe-Sugano και Orgel.....	221
5.6.1 Υπολογισμός του 10Dq και του β για Οκταεδρικά $O_h$ Σύμπλοκα.....	225
5.6.2 Υπολογισμός του 10Dq και του β για το Οκταεδρικό $O_h$ Σύμπλοκο $Ni[(CH_3)_2SO]_6(ClO_4)_2$ .....	226
5.6.3 Υπολογισμός του 10Dq και του β για το Τετραεδρικό $T_d$ Σύμπλοκο $[Co(tetramethylguanidine)_4]^{2+}$ .....	229
5.6.4 Υπολογισμός Παραμέτρων Racah B και Racah C για το Ιόν V(III).....	231

### Παράρτημα 5<sup>ο</sup> Κεφαλαίου

A Η Συμμετρία των d-Τροχιακών λόγω Επίδρασης του Πεδίου των Ligands ...	233
B Διαγράμματα Tanabe-Sugano για Οκταεδρικό Πεδίο .....	245

## Κεφάλαιο 6

### Σύνθεση Ενώσεων Συναρμογής

6.1 Αντιδράσεις Προσθήκης .....	249
6.2 Αντιδράσεις Διάσπασης.....	251
6.3 Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής.....	252
6.4 Αντιδράσεις Αντικατάστασης .....	253
6.5 Σταθερότητα των Ενώσεων Συναρμογής.....	255

## Κεφάλαιο 7

### Αντιδράσεις των Ενώσεων Συναρμογής

7.1 Αντιδράσεις στο Μεταλλικό Κέντρο .....	268
7.1.1 Οξείδωση – Αναγωγή Εξωτερικής Σφαίρας.....	268
7.1.2 Μεταβολή του Αριθμού Συναρμογής χωρίς Οξειδοαναγωγή.....	269
7.1.3 Οξειδωτική Προσθήκη και Αναγωγική Απόσπαση.....	271
7.2 Αντιδράσεις στα Συναρμοσμένα Ligands .....	274
7.2.1 Αντιδράσεις Υδρόλυσης.....	274
7.2.2 Αντιδράσεις Πυρηνόφιλης – Ηλεκτρονιόφιλης Προσβολής.....	275

Πυρηνόφιλη Συμπεριφορά του Ligand .....	276
Ηλεκτρονιόφιλη Συμπεριφορά του Ligand .....	277
7.2.3 Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις .....	279
7.2.4 Αντιδράσεις Υποκατάστασης στο Συναρμοσμένο Ligand .....	280
7.3 Αντιδράσεις στο Σύμπλοκο .....	284
7.3.1 Αντιδράσεις Μεταβολής Στεreoχημείας .....	284
Παρεμβολή του εισερχόμενου ligand .....	287
7.3.2 Αντιδράσεις Αντικατάστασης των Ligands .....	287
7.3.3 Τα Σύμπλοκα ως Ligands .....	294

## Κεφάλαιο 8

### Εκλεκτική Δέσμευση και Ανταγωνιστική Δράση Μεταλλοϊόντων

8.1 Τα Μεταλλοένζυμα .....	295
8.2 Εκλεκτική Δέσμευση Ιχνοστοιχείων .....	299
8.2.1 Ανταγωνιστική Δράση Mo–Cu .....	302
8.3 Ενεργή Σταθερά Σταθερότητας .....	303
8.4 Εκλεκτική Δέσμευση με βάση το Σθένος του Μετάλλου .....	305
8.5 Εκλεκτική Δέσμευση με βάση τη Γεωμετρία Συναρμογής .....	306
8.6 Εκλεκτική Δέσμευση με βάση το Άτομο Συναρμογής .....	307
8.7 Εκλεκτική Δέσμευση με βάση τη Σταθεροποίηση της Κατάστασης του Σπιν .....	308
8.8 Εκλεκτική Δέσμευση με Σχηματισμό Πολυπυρηνικών Ενώσεων (clusters) .....	309
8.9 Εκλεκτική Δέσμευση με βάση το Μέγεθος του Μεταλλοϊόντος .....	309
8.9.1 Κορονοειδείς Ενώσεις .....	310

## Κεφάλαιο 9

### Ενώσεις Συναρμογής και Διάφορες Εφαρμογές

9.1 Το Φωτοσύστημα .....	313
9.2 Τεχνητή Φωτοσύνθεση .....	319
9.2.1 Αγωγοί και Μονωτές .....	319
9.2.2 Μοριακοί Ευαισθητοποιητές .....	323
9.2.3 Οι Ημιαγωγοί .....	324
9.3 Μαγνητικά Υλικά .....	327

9.4 Καταλύτες και Οργανική Σύνθεση .....	330
9.5 Φαρμακευτική.....	338

## ΜΕΡΟΣ II

### ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ | ΑΣΚΗΣΕΙΣ

#### Κεφάλαιο 10

##### Ασκήσεις – Ασκήσεις για Λύση

Ασκήσεις .....	345
Ασκήσεις για Λύση .....	417

## ΜΕΡΟΣ III

### ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗ – ΜΕΛΕΤΗ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

#### Κεφάλαιο 11

##### Φασματοσκοπικές, Μαγνητικές και Φυσικές Μέθοδοι Μελέτης Ενώσεων Συναρμογής

11.1 Γενικά Χαρακτηριστικά των Μεταλλικών Στοιχείων .....	425
11.1.1 Τα Μεταβατικά Στοιχεία .....	425
11.1.2 Τα Μεταλλικά Στοιχεία του Τομέα s του Περιοδικού Πίνακα .....	429
11.1.3 Τα Μεταλλικά Στοιχεία του Τομέα p του Περιοδικού Πίνακα.....	431
11.2 Γενικά για την Φασματοσκοπία .....	433
11.3 Χημικές διαδικασίες που επηρεάζουν το εύρος μιας απορρόφησης σ' ένα φάσμα.....	434

**Κεφάλαιο 12****Φασματοσκοπία υπέρυθρου (I.R) και Raman**


---

12.1 Ο Δεσμός και η Ταλάντωσή του .....	439
12.2 Γεωμετρική συμμετρία μορίων και φάσματα IR.....	442
12.2.1 Μόρια του Τύπου AB.....	442
12.2.2 Τριατομικά Μόρια AB <sub>2</sub> , AB <sub>2</sub> , A <sub>3</sub> .....	443
12.2.3 Τετρατομικά Μόρια AB <sub>3</sub> , AB <sub>2</sub> .....	443
12.2.4 Μόρια του Τύπου AB <sub>4</sub> .....	445
12.3 Φάσματα υπέρυθρου (I.R.) των Συμπλόκων Ενώσεων .....	446
12.3.1 Χαρακτηριστικές Περιοχές σε ένα Φάσμα IR .....	446
12.4 Φασματοσκοπία Raman .....	460
12.5 Οι Τεχνικές Λήψης ενός Φάσματος.....	462

**Κεφάλαιο 13****Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού (UV-Vis)**


---

13.1 Γενικά Στοιχεία.....	475
13.2 Χαρακτηρισμός των Μεταπτώσεων .....	477
13.3 Κριτήρια για την Απόδοση Ταινιών .....	478
13.4 Εφαρμογές .....	479
13.5 Ηλεκτρονικές Διεγέρσεις στις Ενώσεις Συναρμογής.....	483
13.5.1 Η γενική Μορφή του Φάσματος.....	483
13.5.2 Η Αποτίμηση ενός Ηλεκτρονικού Φάσματος.....	487
13.5.3 Νεφελανξτικό αποτέλεσμα και φασματοχημικές σειρές.....	490
13.5.4 Στοιχεία δομής από τα ηλεκτρονικά φάσματα .....	492

**Κεφάλαιο 14****Μαγνητισμός**


---

14.1 Τύποι μαγνητικής συμπεριφοράς .....	499
14.1.1 Διαμαγνητισμός.....	499
14.1.2 Παραμαγνητισμός σε απλό σύστημα, όπου $S = 1/2$ .....	501
14.1.3 Εξίσωση Van Vleck .....	503
14.1.4 Αλληλοεπίδραση σπιν-τροχιάς .....	504
14.2 Ενδομοριακά φαινόμενα .....	507

14.3 Ισορροπία υψηλού - χαμηλού σπιν .....	508
14.4 Μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας.....	508

## Κεφάλαιο 15

### Μελέτη των ενώσεων συναρμογής σε διάλυμα

15.1 Γενικά .....	511
15.2 Μερικές γενικές εφαρμογές της φασματοσκοπίας.....	512
15.2.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης .....	512
15.2.2 Ισοσβεστικό σημείο.....	515
15.3 Μετρήσεις αγωγιμότητας .....	518

## Κεφάλαιο 16

### Πειραματικές Ασκήσεις

#### 1<sup>η</sup> Πειραματική Άσκηση

16.1 Σύνθεση και Μελέτη της Δομής Ενώσεων Συναρμογής με ligands βάσεις του Schiff .....	528
16.1.1 Σύνθεση και μελέτη της δομής των ενώσεων συναρμογής Mn(salen)(SCN), Mn(Hsaladhp) <sub>2</sub> και Ni(salen) .....	528
16.1.2 Παρασκευή του ligand (HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N=HCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH) = H <sub>2</sub> salen.....	529
16.1.3 Παρασκευή της ένωσης συναρμογής Mn(salen)(SCN) ή [N,N'-ethylenebis(salicylideneiminato)](isothiocyanato)manganese .....	530
16.1.4 Παρασκευή του ligand (HOCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )C=N = CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH = 1,3-dihydroxy-2-methyl-(salicylideneamino)propane = H <sub>3</sub> saladhp .....	532
16.1.5 Παρασκευή της ένωσης συναρμογής Mn(Hsaladhp) <sub>2</sub> .....	534
16.1.6 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής N,N'-ethylenebis(salicylideneiminato)nickel(II) = [Ni(salen)] .....	536
16.1.7 Template σύνθεση της ένωσης συναρμογής [Ni(salen)].....	536
16.1.8 Μελέτη με τη φασματοσκοπία υπερύθρου.....	538
16.1.9 Μελέτη της αγωγιμότητας διαλυμάτων των ενώσεων συναρμογής Mn(salen)(SCN), Mn(Hsaladhp) <sub>2</sub> και Ni(salen) .....	542
16.1.10 Μελέτη με τη φασματοσκοπία UV-Vis .....	544
16.1.11 Μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων συναρμογής .....	548
Τρόπος παρουσίασης της εργασίας .....	552

**2<sup>η</sup> Πειραματική Άσκηση****16.2 Σύνθεση και Μελέτη της Δομής Ενώσεων Συναρμογής Αριθμού**

Συναρμογής 4.....	554
16.2.1 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής dichlorobis(triphenylphosphine)nickel(II), $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ .....	554
16.2.2 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής dibromobis(triphenylphosphine)nickel(II), $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$ .....	556
16.2.3 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής bis(pyrrolidinodithiocarbamato)nickel(II), $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ .....	558
16.2.4 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής dichlorobis(pyridine)cobalt(II), $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ .....	560
16.2.5 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής bis(2,4-pentadionato)copper(II), $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .....	561
16.2.6 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής tetraamminecopper(II) sulphate hydrate, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	562
16.2.7 Μελέτη με τη φασματοσκοπία υπερύθρου .....	563
16.2.8 Μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων συναρμογής .....	567
16.2.9 Μελέτη με τη φασματοσκοπία UV-Vis .....	572
16.2.10 Μελέτη της αγωγιμότητας διαλυμάτων των ενώσεων συναρμογής 1) dichlorobis(triphenylphosphine)nickel(II), $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ , 2) dibromobis (triphenylphosphine) nickel(II), $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$ , 3) bis(pyrrolidinodithiocarbamato)nickel(II), $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ , 4) dichlorobis(pyridine)cobalt(II), $[\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ , 5) bis(2,4-pentadionato)copper(II), $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , 6) tetraamminecopper(II) sulphate hydrate, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	576

**3<sup>η</sup> Πειραματική Άσκηση****16.3 Μελέτη της Δομής Ενώσεων Συναρμογής Αριθμού Συναρμογής 5.....**

16.3.1 Σύνθεση των ενώσεων συναρμογής cis-aquabis(glycinato)copper(II), cis- $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ και trans-aquabis(glycinato)copper(II), trans- $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})$ .....	578
16.3.2 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής bis(pyrrolidinodithiocarbamato)iron(III) chloride, $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2\text{Cl}$ .....	580
16.3.3 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής bis(2,4-pentanedionato)oxovanadium(IV), $\text{VO}(\text{acac})_2$ .....	583
16.3.4 Μελέτη με τη φασματοσκοπία υπερύθρου .....	584
16.3.5 Μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων συναρμογής.....	587
16.3.6 Μελέτη με τη φασματοσκοπία UV-Vis .....	594

16.3.7 Μελέτη της αγωγιμότητας διαλυμάτων των ενώσεων συναρμογής cis-aquabis(glycinato)copper(II), cis-Cu(H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O), trans-aquabis(glycinato) copper(II), trans-Cu(H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O), bis(pyrrolidinodithiocarbamato)iron(III) chloride, Fe(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> Cl, bis(2,4-pentanedionato)oxovanadium(IV), VO(acac) <sub>2</sub> .....	596
---	-----

#### 4<sup>η</sup> Πειραματική Άσκηση

16.4 Προσδιορισμός της Φασματοχημικής Σειράς των Ligands, Cl <sup>-</sup> , en, NH <sub>3</sub> , acac <sup>-</sup> , ox <sup>=</sup> με Ενώσεις Συναρμογής του Co(III).....	598
16.4.1 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής tris(ethylenediamine)cobalt(III) Chloride, [Co(en) <sub>3</sub> ]Cl <sub>3</sub> .....	598
16.4.2 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής tris(2,4-pentanedionato)cobalt(III), Co(acac) <sub>3</sub> .....	601
16.4.3 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής pentaamminechlorocobalt(III) chloride, [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub> .....	602
16.4.4 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής hexaamminecobalt(III) chloride, [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> .....	604
16.4.5 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής potassium tris(oxalato)cobalt(III), K <sub>3</sub> [Co(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] = K <sub>3</sub> [Co(ox) <sub>3</sub> ] .....	605
16.4.6 Μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων συναρμογής.....	607
16.4.7 Μελέτη με τη φασματοσκοπία UV-Vis .....	609
16.4.8 Προσδιορισμός της Φασματοχημικής Σειράς των Ligands, Cl <sup>-</sup> , en, NH <sub>3</sub> , acac <sup>-</sup> , ox <sup>=</sup> .....	613

#### 5<sup>η</sup> Πειραματική Άσκηση

16.5 Μελέτη των Ηλεκτρονικών Μεταπτώσεων Ενώσεων Συναρμογής του Cr(III) με Χρήση των Διαγραμμάτων Tanabe-Sugano και Προσδιορισμός της Φασματοχημικής Σειράς των Ligands, H <sub>2</sub> O, Cl <sup>-</sup> , en, NH <sub>3</sub> , acac <sup>-</sup> , urea, SCN <sup>-</sup> , ox <sup>=</sup> .....	615
16.5.1 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής tris(2,4-pentanedionato)chromium(III), Cr(acac) <sub>3</sub> .....	616
16.5.2 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής tris(ethylenediamine)chromium(III) sulphate, [Cr(en) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	617
16.5.3 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής tris(ethylenediamine)chromium(III) Chloride, [Cr(en) <sub>3</sub> ]Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O.....	619
16.5.4 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής cis-dichlorobis(ethylenediamine) chromium(III) Chloride, cis-[Cr(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl .....	621
16.5.5 Σύνθεση της ένωσης συναρμογής hexakis(urea)chromium(III) chloride, [Cr(urea) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> .....	622



16.5.6	Σύνθεση της ένωσης συναρμογής Potassium hexakis(isothiocyanato)chromate(III), $K_3[Cr(NCS)_6]$ .....	624
16.5.7	Σύνθεση της ένωσης συναρμογής Potassium cis-diaquabis(oxalato) chromate dehydrate, $cis-K[Cr(ox)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ .....	625
16.5.8	Σύνθεση της ένωσης συναρμογής tris(3-bromo-2,4-pentanedionato)chromium(III), $Cr(3-Br-acac)_3$ .....	626
16.5.9	Σύνθεση της ένωσης συναρμογής pentaammineaquachromium(III) Nitrate, $[Cr(NH_3)_5(H_2O)](NO_3)_3$ .....	628
16.5.10	Σύνθεση της ένωσης συναρμογής pentaamminenitratochromium(III) nitrate, $[Cr(NH_3)_5(NO_3)](NO_3)_2$ .....	630
16.5.11	Μελέτη με τη φασματοσκοπία UV-Vis .....	631
16.5.12	Μελέτη της αγωγιμότητας διαλυμάτων των ενώσεων συναρμογής $Cr(acac)_3$ , $[Cr(en)_3]_2(SO_4)_3$ , $[Cr(en)_3]Cl_3$ , $cis-[Cr(en)_2Cl_2]Cl$ , $[Cr(urea)_6]Cl_3$ , $K_3[Cr(NCS)_6]$ , $K[Cr(ox)_2(H_2O)_2]$ , $Cr(3-Bracac)_3$ , $[Cr(NH_3)_5(H_2O)](NO_3)_3$ και $[Cr(NH_3)_5(NO_3)](NO_3)_2$ .....	637
Βιβλιογραφία .....		639
Κατάλογος Ονομάτων και Σύντομα Βιογραφικά Στοιχεία .....		641
Ευρετήριο Όρων .....		647

## 1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο

### **Η ΧΗΜΕΙΑ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ**

Θα ξεκινήσουμε την εξέταση των ενώσεων συναρμογής λίγο ανορθόδοξα. Προτού αρχίσουμε να αναλύουμε την βασικές αρχές της Χημείας Ενώσεων Συναρμογής θα πρέπει να πείσουμε το φοιτητή και γενικόκερα αυτόν που θέλει να ασχοληθεί με την χημεία ενώσεων συναρμογής ότι ο κλάδος αυτός της χημείας δεν αποτελεί μία στείρα γνώση, αλλά βοηθάει να κατανοήσουμε το περιβάλλον, τον άνθρωπο, τα ζώα, τα φυτά, την διαδικασία παραγωγής υλικών, φαρμάκων και τροφών καθώς και πολλών φαινομένων της φύσης. Η πληροφόρηση, η οποία είναι πλούσια στην εποχή μας, μας επιτρέπει την παρατήρηση αλλά η πραγματική γνώση απαιτεί σημαντική μελέτη και ενασχόληση. Ορισμένα παραδείγματα από τις παραπάνω δράσεις πιστεύουμε ότι θα βοηθήσουν να κάνουμε τα πρώτα βήματα γνώσης πάνω στη Χημεία Ενώσεων Συναρμογής.

Τα παραδείγματα που θα αναφέρουμε μπορούμε να τα κατατάξουμε στις ακόλουθες κατηγορίες:

- α) Χημεία Ενώσεων Συναρμογής και βιολογικά συστήματα
- β) Χημεία Ενώσεων Συναρμογής και φάρμακα
- γ) Χημεία Ενώσεων Συναρμογής και καταλυτικές δράσεις
- δ) Χημεία Ενώσεων Συναρμογής και τεχνολογία.

1.1 Χημεία Ενώσεων Συναρμογής και Βιολογικά Συστήματα

Για την ύπαρξη του ανθρώπου, των ζώων και των φυτών απαιτούνται δράσεις που οδηγούν στη σωστή λειτουργία του βιολογικού συστήματος. Εκατομμύρια δρά-

Πίνακας 1.1.1. Ο βιολογικός ρόλος των στοιχείων και των ενώσεών τους

Φυσικοχημική δράση	Βιολογική Δράση και μεταλλοϊόντα, π.χ.
Ηλεκτροχημικές δράσεις	Μεταφορά και αποθήκευση πληροφοριών και ενέργειας, Na, K, Mg, Ca
Μηχανικές κινήσεις	Σύσπαση μυών, Mg, Ca
Όξινη και βασική κατάλυση	α) Αποικοδόμηση τροφών, Zn β) Υδρόλυση ουρίας, Ni γ) Απομάκρυνση φωσφορικών σε όξινο περιβάλλον, Fe, Mn
Οξειδοαναγωγική κατάλυση	α) Αντιδράσεις με O <sub>2</sub> , Cu, Fe β) Δημιουργία οξυγόνου κατά τη φωτοσύνθεση, Mn γ) Δέσμευση του αζώτου της ατμόσφαιρας, Mo, Fe, δ) Παρεμπόδιση υπεροξειδωσης των λιπιδίων, Se, ε) Αναγωγή των νουκλεοτιδίων, Co στ) Αντιδράσεις με υδρογόνο, Ni ζ) Δράση της βρωμοπεροξειδάσης, V
Δομικός ρόλος	Σχηματισμός: α) νεύρων, C, H, O, N, P, S    β) μεμβρανών, C, H, O, N, P, S γ) σκελετού, Ca, P, Mg, Si    δ) δοντιών, Ca, P, Mg, Si, B ε) κελύφων, Ca, P, Si, Zn, O, C, H, N, S, B στ) εσωτερικής δομής, Ca, P, Si, Zn, O, C, H, N, S, B
Ειδικές δράσεις	α) Δέσμευση του ηλιακού φωτός κατά τη φωτοσύνθεση (χλωροφύλλη), Mg β) Ευαισθητοποιητές βαρύτητας και Μαγνητικοί ευαισθητοποιητές, Ca, Fe, Si, γ) Μεταφορά οξυγόνου, Fe, Cu, δ) Ορμονική δράση, I, ε) Επίπλευση των ψαριών και των πτηνών, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>

σεις πρέπει να συντονίζονται ανά πάσα στιγμή προκειμένου ο άνθρωπος, το ζώο ή το φυτό να λειτουργεί σωστά. Οι ενώσεις συναρμογής και οι αρχές που τις διέπουν αποτελούν καθοριστικό παράγοντα. Οι βασικές λειτουργίες που πραγματοποιούνται στα βιολογικά συστήματα για να καταλάβουμε και την συμμετοχή της Χημείας Ενώσεων Συναρμογής στη κατανόηση της λειτουργίας τους δίνονται στον πίνακα 1.1.1.

### 1.1.1 Η Παρουσία των Χημικών Στοιχείων στα Βιολογικά Συστήματα

Αυτή τη στιγμή υπάρχουν στον πλανήτη μας περίπου 1.000.000 είδη φυτών και περίπου 5.500.000 είδη ζώων. Αναλύσεις που έχουν γίνει σε ποσοστό μικρότερο του 10% των βιολογικών αυτών συστημάτων, έδειξαν ότι μόνο 11 στοιχεία εμφανίζονται σε όλα τα βιολογικά συστήματα. Αυτά είναι τα στοιχεία H, O, C, N, Na, K, Ca, Mg, P, S και Cl και θεωρούνται απολύτως απαραίτητα, ενώ 17 ακόμη στοιχεία έχουν βρεθεί σε βιολογικά συστήματα, εκ των οποίων τα 10 θεωρούνται απαραίτητα σε ορισμένα φυτά ή ζώα αλλά όχι σε όλα. Αυτά είναι: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, B, Si και Se. Τα υπόλοιπα 8 στοιχεία, V, Cr, F, I, As, Br Sn και W απαντούν σε ορισμένα ζώα ή φυτά χωρίς όμως να θεωρείται απαραίτητη η παρουσία τους.

**Πίνακας 1.1.2.** Περιοδικός πίνακας των στοιχείων όπου επισημαίνονται οι διάφορες ομάδες των βιολογικού ενδιαφέροντος στοιχείων

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac*	Rf	Ha	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Fl		Lv	
Λανθανίδες		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Ακτινίδες		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

- Απολύτως απαραίτητα σε όλα τα βιολογικά συστήματα
- Απολύτως απαραίτητα σε ορισμένα βιολογικά συστήματα
- Μη απαραίτητα σε ορισμένα βιολογικά συστήματα

Όσον αφορά την οξειδωτική κατάσταση ή τη μορφή με την οποία τα στοιχεία συμμετέχουν σε ένα βιολογικό σύστημα, υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί, προκειμένου να γίνουν αποδεκτά από αυτό. Ο βασικός περιορισμός είναι ότι το δυναμικό οξειδοαναγωγής τους το οποίο πρέπει να βρίσκεται μεταξύ  $-0,4\text{ V}$  και  $+0,8\text{ V}$  σε  $\text{pH} = 7$ , που αντιστοιχεί στο σύστημα  $\text{H}^+/\text{H}_2$  και  $\text{O}_2/\text{OH}^-$ , δηλαδή στις τιμές κάτω από τις οποίες το  $\text{H}_2\text{O}$  ανάγεται σε  $\text{H}_2$  και πάνω από τις οποίες το  $\text{H}_2\text{O}$  οξειδώνεται προς  $\text{O}_2$ . Και αυτό γιατί το περιβάλλον όπου πραγματοποιούνται οι διάφορες βιολογικές δράσεις είναι το υδατικό, το οποίο πρέπει να παραμένει αναλλοίωτο. Έτσι, ο  $\text{Fe}$  μπορεί να υπάρχει μόνο ως  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$ , ο  $\text{Cu}$  ως  $\text{Cu}^{1+}$  και  $\text{Cu}^{2+}$ , το  $\text{Mn}$  ως  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  και  $\text{Mn}^{4+}$  από  $+3$  έως  $+6$  (Πίνακας 1.1.3).

Τα μεταλλικά ιόντα στη ροζ ζώνη είναι ισχυρά οξειδωτικά και μπορούν να προκαλέσουν καταστροφές στο βιολογικό σύστημα, ενώ αυτά στην κίτρινη ζώνη

**Πίνακας 1.1.3.** Δυναμικά οξειδοαναγωγής των κυριότερων μεταλλικών ιχνοστοιχείων για σχηματισμό των αντίστοιχων υδροξειδίων σε  $\text{pH}=7$

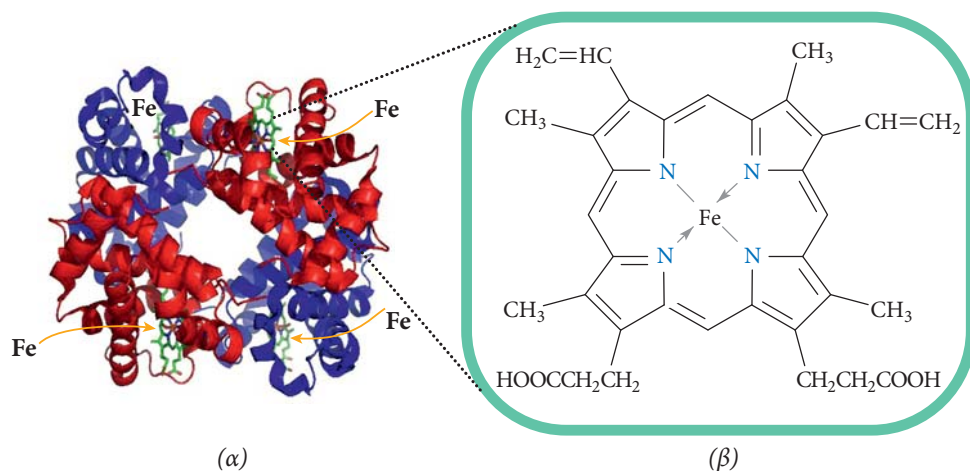
Στοιχείο	Ca	Cu	Mg	Mo	Mn	Ni	Fe	Cr	V	Co	Zn
E(V)	Σθένη μεταλλοϊόντων που αντιδρούν με το $\text{H}_2\text{O}$										
+ 2 - +5		$\text{Cu}^{3+}$			$\text{MnO}_4^-$ $\text{MnO}_4^{2-}$ $\text{MnO}_3^-$	$\text{Ni}^{3+}$	$\text{FeO}_4$	$\text{CrO}_4^{2-}$		$\text{CoO}_2$	
E(V)	Σθένη μεταλλοϊόντων σταθερά σε οξειδοαναγωγές στο $\text{H}_2\text{O}$ ( $-0,42\text{ V}$ έως $+0,82\text{ V}$ )										
+ 1 - 0		$\text{Cu}^{2+}$ $\text{Cu}^+$		$\text{MoO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_2$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$			$\text{Co}^{3+}$ $\text{Co}^{2+}$	
0 - -1				$\text{Mo}^{3+}$ , $\text{MoO}_2$	$\text{Mn}^{3+}$		$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{H}_2\text{VO}_4^-$		$\text{Zn}^{2+}$
E(V)	Σθένη μεταλλοϊόντων σταθερά στο $\text{H}_2\text{O}$										
-2 - -5	$\text{Ca}^{2+}$		$\text{Mg}^{2+}$		$\text{Mn}^{2+}$			$\text{Cr}^{3+}$	$\text{V}^{2+}$ $\text{VO}^{2+}$ , $\text{V}^{3+}$		

σταθεροποιούνται σε αρνητικά δυναμικά. Τα μεταλλοϊόντα στη γαλάζια ζώνη είναι αυτά τα οποία μπορούν να δράσουν οξειδοαναγωγικά σε υδατικό περιβάλλον.

Αντίθετα τα αμέταλλα στοιχεία παρουσιάζουν μεγαλύτερο εύρος οξειδωτικών βαθμίδων. Π.χ. το S από  $-2$  έως  $+6$  και ο C από  $-4$  έως  $+4$ . Πρέπει επίσης να παρατηρήσουμε ότι τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες απαντούν μόνο με ένα σθένος  $1+$  και  $2+$  αντίστοιχα και τα αμέταλλα B, Si, P μόνο με το υψηλότερο σθένος τους  $3+$ ,  $4+$  και  $5+$  ως βορικά, πυριτικά και φωσφορικά ανιόντα (Πίνακας 1.1.3). Πρέπει όμως να τονισθεί, ότι τα δυναμικά οξειδοαναγωγής που δίνονται στους πίνακες 1.1.3 και 1.1.4, μπορούν να μεταβληθούν με τη χρήση καταλλήλων ligands, τα οποία δίνουν σύμπλοκες ενώσεις των οποίων το δυναμικό οξειδοαναγωγής μπορεί να διαφέρει από ένωση σε ένωση. Μ' αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η συμμετοχή ιχνοστοιχείων ή οξειδωτικών καταστάσεων, που βρίσκονται έξω από τα όρια που ορίζονται στους πίνακες 1.1.3. και 1.1.4.

**Πίνακας 1.1.4.** Δυναμικά οξειδοαναγωγής των κυριότερων αμετάλλων ιόντων, για αντιδράσεις πρωτονίωσης σε  $pH=7$ .

Στοιχείο	Cl	I	S	P	N	Se	B	Si	C
E(V)	Ανιόντα που αντιδρούν με το $H_2O$								
+ 2 - +7	HClO ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HIO IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup> SeO <sub>4</sub> <sup>=</sup>			
E(V)	Ανιόντα σταθερά σε οξειδοαναγωγές στο $H_2O$ ( $-0,42$ V έως $+0,82$ V)								
+ 1 - 0			HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>			HSe <sup>-</sup>			HCHO HCOO <sup>-</sup> CH <sub>3</sub> OH HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
0 - -1		I <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> S	PH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				CH <sub>4</sub>
E(V)	Ανιόντα σταθερά στο $H_2O$								
-2 - -4	Cl <sup>-</sup>			H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	



**Σχήμα 1.1.1.** Η δομή της αιμοσφαιρίνης (α) και το μεταλλικό της κέντρο (β).

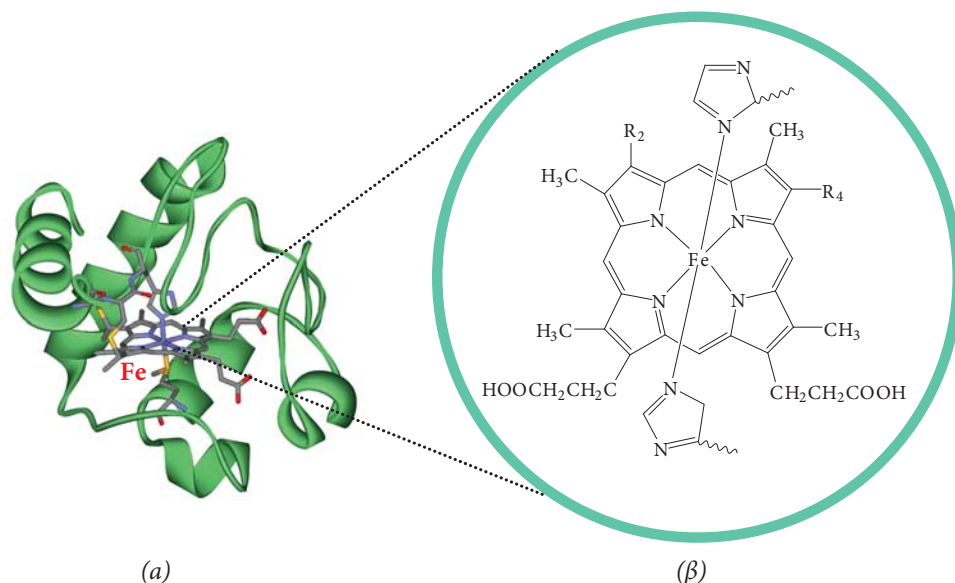
είναι άμεσα συνδεδεμένες με την ύπαρξη της ζωής του ανθρώπου, την αιμοσφαιρίνη (Σχήμα 1.1.1) και τη μυοσφαιρίνη, το ενεργό κέντρο είναι μια ένωση συναρμογής με μέταλλο το σίδηρο και ligand μόριο πορφυρίνης και παραγώγων της (Σχήμα 1.1.1β).

Το ligand είναι τετραδοτικό με τα τέσσερα άτομα αζώτου των πυρρολικών δακτυλίων να δρουν ως δότες ηλεκτρονικού ζεύγους και το ιόν του σιδήρου, το οποίο βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση 2+, να δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων. Αυτή η ένωση συναρμογής έχει την ικανότητα να συναρμόζεται με ένα μόριο οξυγόνου το οποίο μεταφέρεται μέσω του αίματος στα διάφορα σημεία του σώματος.

### (β) Αναπνοή

Η αναπνοή είναι η πιο ζωτική λειτουργία όλων των ζώων και των φυτών. Σ' αυτή παίρνουν μέρος σειρά μεταλλοενζύμων των οποίων βασική αποστολή είναι η αναγωγή του οξυγόνου της ατμόσφαιρας σε νερό μέσω οξειδωτικών διαδικασιών απαραίτητων για την ζωή. Σχεδόν σε όλα αυτά τα μεταλλοένζυμα, στο ενεργό κέντρο υπάρχει μια ή και περισσότερες ενώσεις συναρμογής είτε μονοπυρηνικές είτε πολυπυρηνικές. Τα πιο σημαντικά μεταλλοένζυμα και οι ενώσεις συναρμογής στα ενεργά κέντρα είναι:

**Κυτοχρώματα.** Τα κυτοχρώματα είναι ενώσεις της αιματίνης που συμμετέχουν σε αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων στα μιτοχόνδρια. Η μεταφορά ηλεκτρονίων έχει σχέση με την παρουσία του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Fe(III)–Fe(II). Τα



**Σχήμα 1.1.2.** (α) Η δομή ενός κυτοχρώματος (κυτόχρωμα α) και (β) το μεταλλικό του κέντρο.

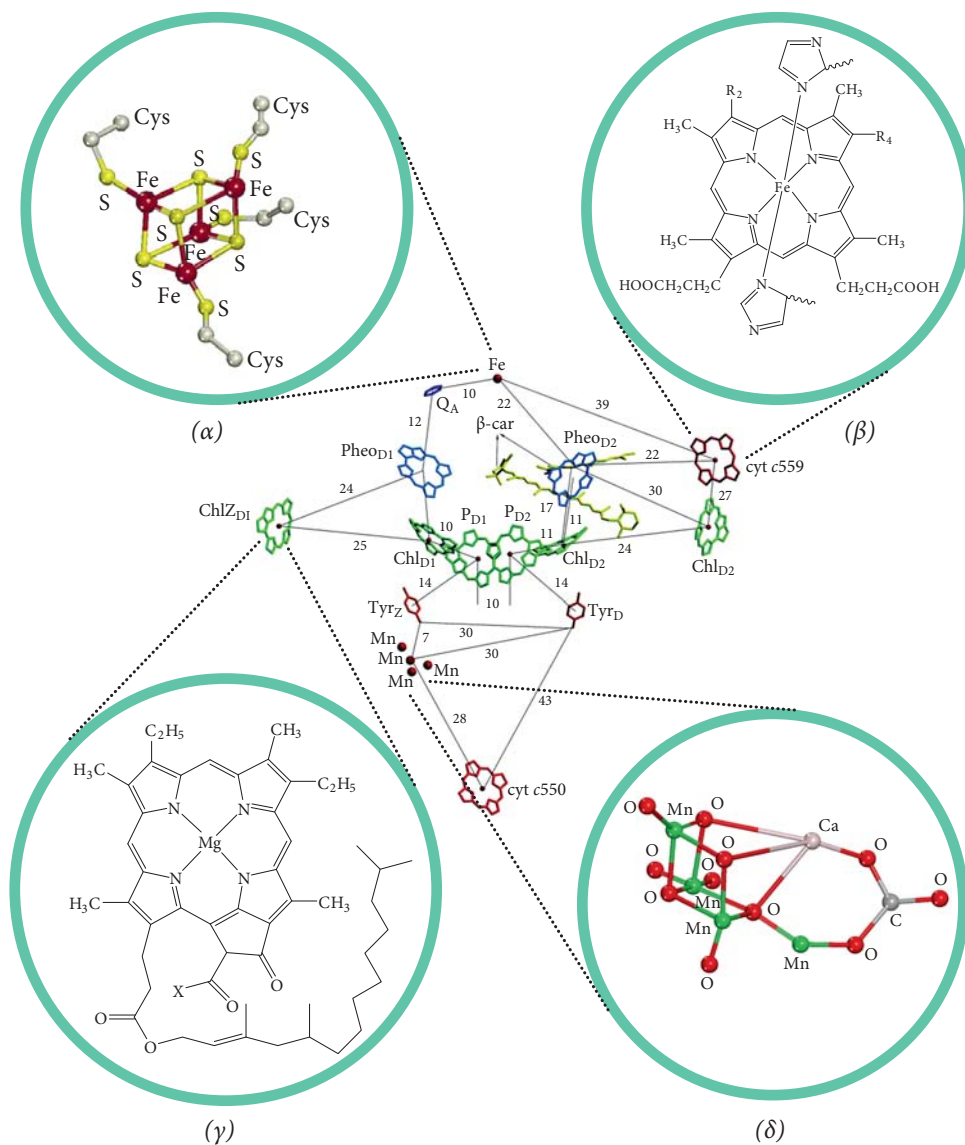
ακραία μέλη του κυτοχρώματος (Σχήμα 1.1.2) πρέπει να έχουν την ικανότητα να αντιδρούν απευθείας με οξυγόνο. Τα κυτοχρώματα συμμετέχουν επίσης στον κύκλο του αζώτου και σε ενζυμικές αντιδράσεις, που συνδέονται με τη φωτοσύνθεση.

**Πρωτεΐνες σιδήρου-θείου.** Στην κατηγορία αυτή υπάγονται μεταλλοένζυμα που το μεταλλικό τους κέντρο είναι μονοπυρηνικές, διπυρηνικές, τετραπυρηνικές ή οκταπυρηνικές ενώσεις Fe-S (Σχήμα 1.1.3).



**Σχήμα 1.1.3.** Τα μεταλλικά κέντρα των πρωτεϊνών σιδήρου-θείου





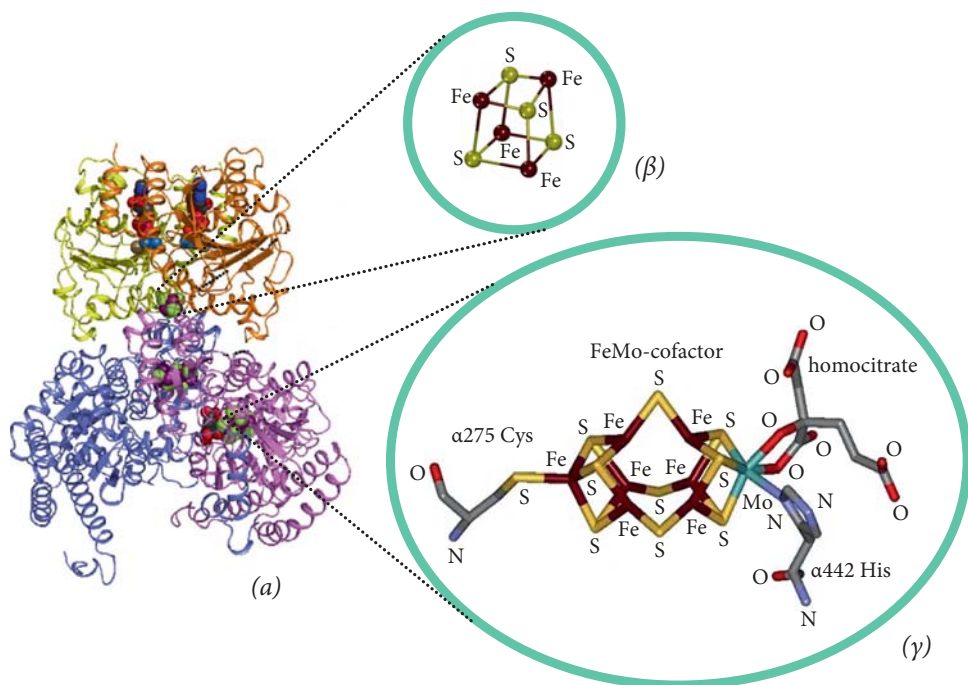
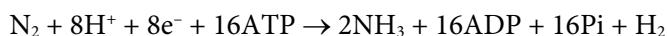
**Σχήμα 1.1.4.** Μια σχηματική παράσταση της δομής του Φωτοσυστήματος II ενώ σε προοπτική δίνονται τα μεταλλικά κέντρα  
 (α) μιας πρωτεΐνης του Riesky(Fe-S),  
 (β) ενός κυτοχρώματος,  
 (γ) μιας χλωροφύλλης και  
 (δ) του μεταλλοοενζύμου διάσπασης του ύδατος.

### (δ) Ατμόσφαιρα

Το δεύτερο κύριο συστατικό της ατμόσφαιρας μετά το οξυγόνο είναι το άζωτο. Το άζωτο που βρίσκεται αποθηκευμένο στην ατμόσφαιρα υπό μορφή αερίου, κυρίως  $N_2$ , παίζει σημαντικό ρόλο στην ζωή. Ο κύκλος του αζώτου αντιπροσωπεύει έναν από τους σημαντικότερους κύκλους διατροφής του γήινου οικοσυστήματος. Το άζωτο χρησιμοποιείται από τα βιολογικά συστήματα για την παραγωγή συμπλόκων οργανικών ενώσεων όπως αμινοξέων, πρωτεϊνών και νουκλεϊνικών οξέων. Το κύριο ένζυμο δέσμευσης του αζώτου για μετατροπή του  $N_2$  σε αμμωνία είναι η νιτρογενάση.

### Νιτρογενάση

Η αναγωγή του  $N_2$  προς  $NH_3$  σύμφωνα με την αντίδραση



**Σχήμα 1.1.5.** (α) Η δομή της νιτρογενάσης (β) τα μεταλλικά κέντρα Fe/S και (γ) το μεταλλικό κέντρο Fe/Mo/S

καταλύεται από το ένζυμο νιτρογενάση. Τα μεταλλικά κέντρα της νιτρογενάσης (Σχήμα 1.15) τα οποία δρουν καταλυτικά για την αναγωγή του αζώτου είναι μια ένωση συναρμογής του μολυβδαινίου και του σιδήρου με 6 άτομα σιδήρου και ένα άτομο μολυβδαινίου (Mo), που δημιουργούν ένα επταπυρηνικό cluster Fe/Mo/S (Σχήμα 1.15γ) και κουβάνια Fe/S (Σχήμα 1.15β).

## 1.2 Ενώσεις Συναρμογής και Φάρμακα

Μπορεί η Χημεία ενώσεων συναρμογής να βρίσκει πλήρη εφαρμογή και δικαίωση στη μελέτη των βιολογικών συστημάτων, αλλά και σε άλλους τομείς δραστηριότητας του ανθρώπου η Χημεία ενώσεων συναρμογής, αποτελεί σημαντικό συντελεστή στην ανάπτυξη νέων προοπτικών δράσης. Στον τομέα των φαρμάκων, οι ενώσεις συναρμογής κατείχαν αρχικά κυρίαρχο μέρος στη θεραπευτική. Η χρήση των ενώσεων συναρμογής περιορίστηκε στη συνέχεια λόγω της τοξικότητας των μετάλλων. Τα τελευταία όμως 30 χρόνια το ενδιαφέρον για ενώσεις συναρμογής στην υπηρεσία της θεραπευτικής αναζωπυρώθηκε τόσο με την ανάπτυξη νέων φαρμάκων, π.χ. *cis-platin*, όσο και με τη χρήση ενώσεων συναρμογής στη διαγνωστική και την προσθετική οργάνων. Στο περιοδικό πίνακα 1.2.1 σημειώνονται τα

**Πίνακας 1.2.1.** Περιοδικός πίνακας στον οποίο με κόκκινο σημειώνονται τα μεταλλικά στοιχεία που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα στη θεραπευτική.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac*	Rf	Ha	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Fl		Lv	
Λανθανίδες			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Ακτινίδες			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

ου και του μαγγανίου, στην αζώτωση (aziridination), ενώσεις συναρμογής του μαγγανίου ή χαλκού, στην υδροξυλίωση των ολεφινών και των αμινών, ενώσεις συναρμογής του μαγγανίου ή του οσμίου ενώ στην κυκλοπροπανίωση έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως ενώσεις συναρμογής του χαλκού, του ροδίου, του ρουθινίου ή του κοβαλτίου.

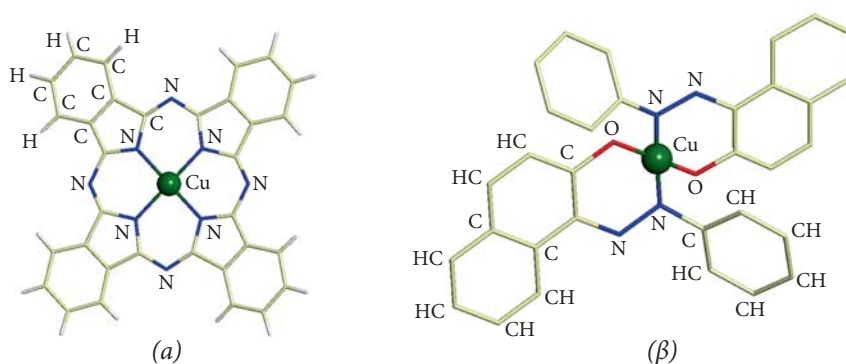
## 1.4 Χημεία Ενώσεων Συναρμογής και Τεχνολογία

Πάρα πολλά υλικά που χρησιμοποιούμε στην καθημερινή μας χρήση είναι ενώσεις συναρμογής και είναι γνωστά από πολλών ετών. Τα τελευταία όμως 50 χρόνια οι ενώσεις συναρμογής ως υλικά έχουν αυξηθεί σημαντικά. Ορισμένες ομάδες υλικών όπου οι ενώσεις συναρμογής κατέχουν σημαντικό μέρος είναι οι ακόλουθες.

### 1.4.1 Ενώσεις Συναρμογής ως Χρώματα

Οι ενώσεις συναρμογής που χρησιμοποιούνται ως χρωστικές διακρίνονται σε δύο βασικές ομάδες. Ενώσεις συναρμογής αζωενώσεων και ενώσεις συναρμογής με φθαλοκυανίνες.

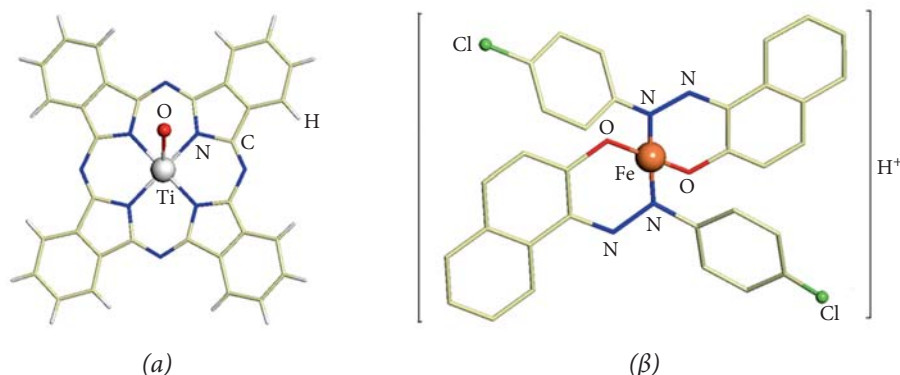
Στην ομάδα των αζωενώσεων το χαρακτηριστικό γνώρισμα των ligands είναι η ύπαρξη της ομάδας  $N=N$ , η δε συναρμογή με το μέταλλο γίνεται μέσω του ενός ατόμου αζώτου αυτής της ομάδος και όχι μέσω του π-συστήματος. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στις ενώσεις συναρμογής-χρώματα είναι κυρίως ο χαλκός, το χρώμιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο. Μία ακόμη ιδιότητα που ρυθμίζεται με χρώματα-ενώσεις συναρμογής είναι η μεταλλική λάμψη που δίνεται στα αζωχρώματα. Η συναρμογή των αζωχρωμάτων με  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cr(III)$  και  $Co(III)$  σε καταλληλή αναλογία έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση του μεγίστου απορρόφησης της ένωσης και συγχρόνως τη στένωση της ζώνης απορρόφησης με αποτέλεσμα την εμφάνιση μεταλλικής λάμψης. Στην ομάδα των ενώσεων συναρμογής με φθαλοκυανίνες κυρίαρχη θέση καταλαμβάνει ως μέταλλο ο χαλκός, ο οποίος δίνει εξαιρετικό μπλε χρώμα.



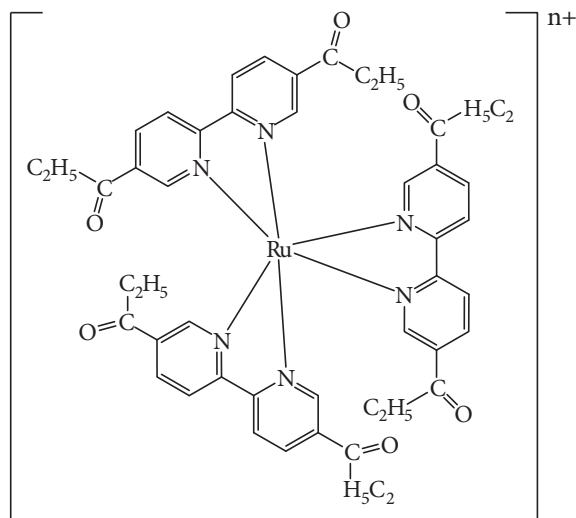
**Σχήμα 1.4.1.** Ενώσεις συναρμογής του χαλκού με (α) φθαλοκυανίνη και (β) με αζένωση, που χρησιμοποιούνται ως χρώματα.

#### 1.4.2 Ενώσεις Συναρμογής σε Εκτυπωτές Laser και Φωτοαντίγραφα

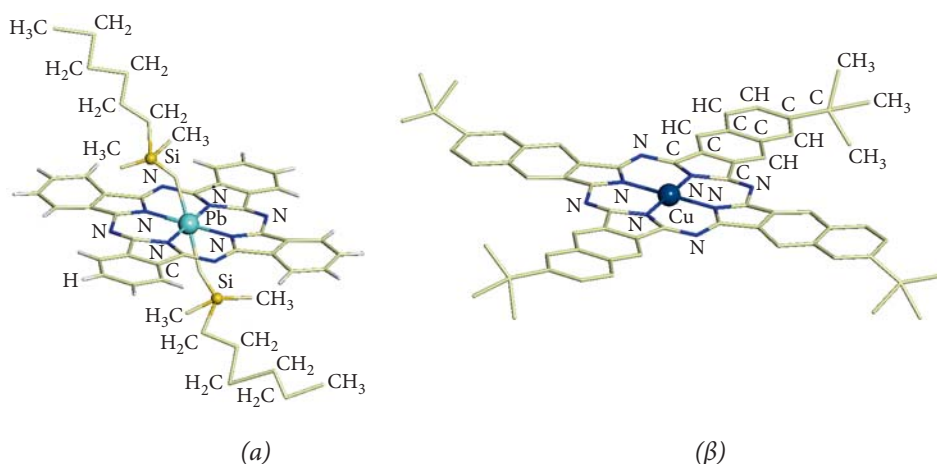
Η διαδικασία εκτύπωσης είτε ασπρόμαυρων είτε έγχρωμων αντιγράφων στηρίζεται στη χρήση οργανικών φωτοαγώγιμων ενώσεων, ενώ ενώσεις συναρμογής του οξο-τιτανίου με φθαλοκυανίνες χρησιμοποιούνται στη διαδικασία εκτύπωσης για τη δημιουργία φορτίου και γι' αυτό αποκαλούνται και ενώσεις δημιουργίας φορτίου. Στα έγχρωμα toners χρησιμοποιούνται και ενώσεις συναρμογής και οργανικές ενώσεις, π.χ. στο κίτρινο και στο ματζέντα τονερ χρησιμοποιούνται οργανικές ενώσεις ενώ στο μπλέ κυρίως ενώσεις συναρμογής του χαλκού με φθαλοκυανίνες. Ενώσεις συναρμογής του κοβαλτίου, του χρωμίου και του σιδήρου χρησιμοποιού-



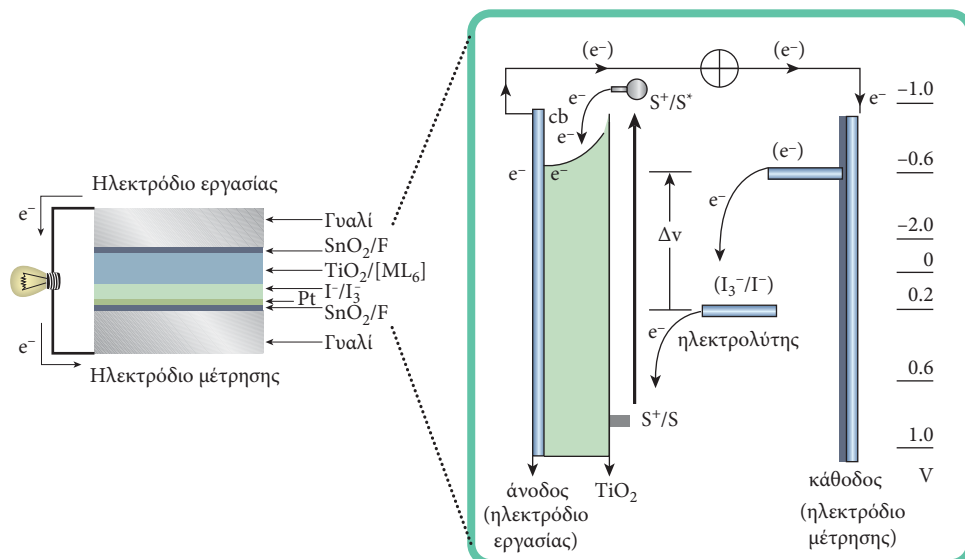
**Σχήμα 1.4.2.** Ενώσεις συναρμογής του (α) τιτανίου (Ti) με φθαλοκυανίνη και (β) σιδήρου (Fe) με αζένωση που χρησιμοποιούνται στις εκτυπώσεις.



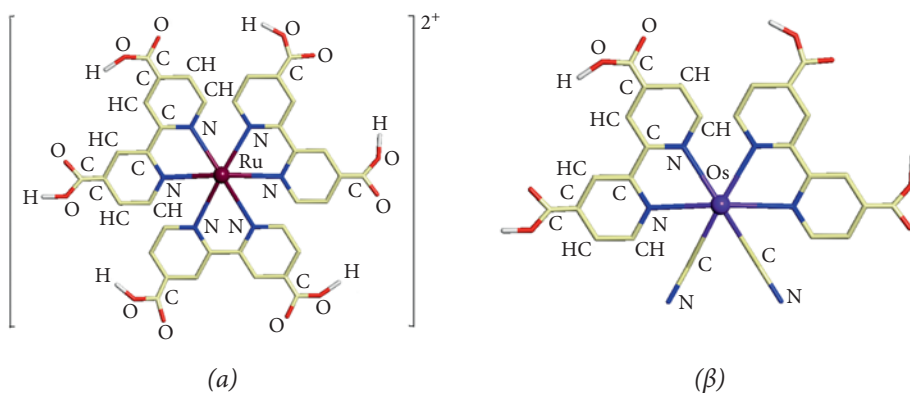
Στην ομάδα των ηλεκτροχρωμάτων με ligands παράγωγα των φθαλοκυανινών ως μέταλλα χρησιμοποιήθηκαν το λουτέτιο (Lu) το κοβάλτιο (Co), ο κασσίτερος (Sn), το μολυβδαίνιο (Mo), ο χαλκός (Cu), το αλουμίνιο (Al) το χρώμιο (Cr), το έρβιο (Er), το ευρώπιο (Eu), ο σίδηρος (Fe), το μαγνήσιο (Mg), το μαγγάνιο (Mn), το τιτάνιο (Ti), το ουράνιο (U), το βανάδιο (V), το υττέρβιο (Yt), ο ψευδάργυρος, (Zn), το ζirkόνιο (Zr), το ύτριο (Yt).



**Σχήμα 1.4.3.** Ενώσεις συναρμογής του (α) παλαδίου (Pd) με φθαλοκυανίνη και (β) χαλκού (Cu) με αζωένωση που χρησιμοποιούνται στις εκτυπώσεις.



**Σχήμα 1.4.4.** Μια φωτοβολταϊκή κυψέλιδα όπως είναι δομημένη, ενώ σε προοπτική δίνονται αναλυτικά ο ρόλος των διαφόρων στοιχείων που την αποτελούν. Με S παρίσταται ο ευαισθητοποιητής ο οποίος είναι ένωση συναρμογής με μέταλλο κυρίως Ru ή Os, cb = ζώνη αγωγιμότητας.

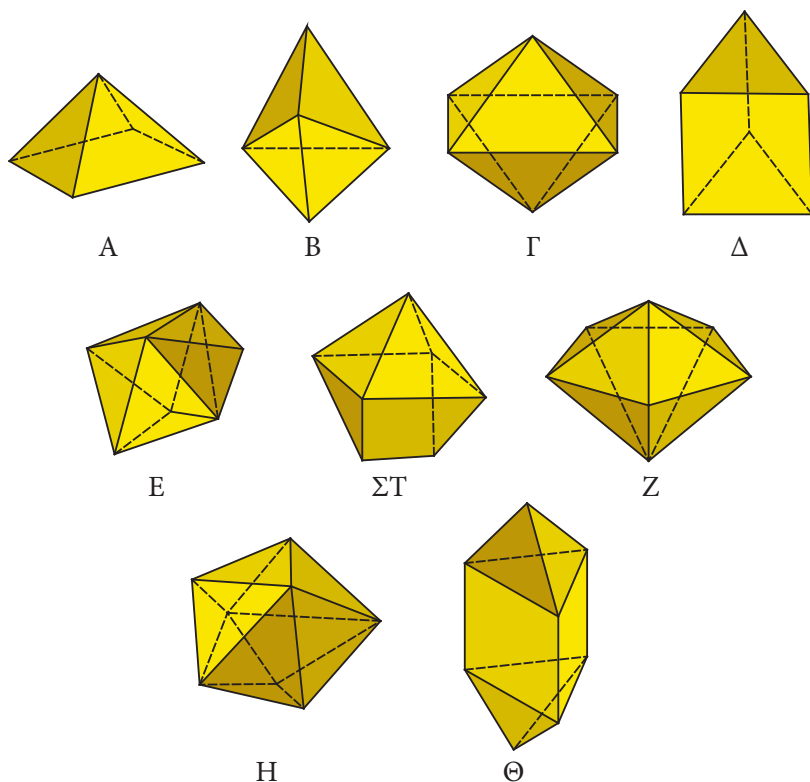


**Σχήμα. 1.4.5.** Δύο ενώσεις συναρμογής του (α) ρουθηνίου (Ru) και (β) οσμίου (Os) που έχουν χρησιμοποιηθεί ως ευαισθητοποιητές στις φωτοβολταϊκές κυψελίδες.

λύονται στο κεφάλαιο 9. Στο σχήμα 1.4.5 δίνονται ως παραδείγματα δύο ενώσεις συναρμογής, που χρησιμοποιούνται στις φωτοβολταϊκές κυψελίδες.

### Πολύεδρα Αριθμών Συναρμογής 5-8

Πέραν των πιθανών παραμορφώσεων, οι οποίες μπορεί να παρατηρούνται σε οποιοδήποτε από τα ανωτέρω πολύεδρα, σε περιπτώσεις μεγάλων αριθμών συναρμογής παρατηρείται ο σχηματισμός πολυεδρικών διατάξεων, που δεν εμπίπτουν στις κοινές κατηγορίες. Οι διατάξεις αυτές είναι μεν διακριτές μεταξύ τους, αλλά συμβαίνει σε αρκετές περιπτώσεις να έχουν μικρές ενεργειακές διαφορές και επιπλέον η μετάβαση μεταξύ των ακραίων δομών να εμφανίζει μικρή ενέργεια ενεργοποίησης, έτσι ώστε σε κάποιες περιπτώσεις ακόμη και στον ίδιο κρύσταλλο να απαντούν και οι δύο μορφές ταυτοχρόνως. Στο σχήμα 1.5.7 δίνονται σχηματικά οι γεωμετρίες ορισμένων πολυέδρων με αριθμό συναρμογής 5-8.



**Σχήμα 1.5.7.** Πολύεδρα για αριθμούς συναρμογής 5-8. Σε κάθε περίπτωση δίνονται τα ιδανικά σχήματα, ενώ στην πραγματικότητα πολλά μέρη εμφανίζονται με παραμορφωμένες δομές. Το μέταλλο εντοπίζεται πάντοτε στο κέντρο, ενώ τα άτομα που συναρμολογούνται μ' αυτό βρίσκονται στις κορυφές του πολυέδρου.



10<sup>ο</sup>

## Κεφάλαιο

## ΑΣΚΗΣΕΙΣ - ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΛΥΣΗ

## Ασκήσεις

## Άσκηση 1

Η δομή του συμπλόκου  $[M(en)_3][ClO_4]_x$  παρουσιάζει Jahn-Teller παραμόρφωση και υδατικό διάλυμα του συμπλόκου απορροφά στο 580 nm. Με αντίδραση με  $O_2$  παρουσία υδατικού διαλύματος NaOH μετατρέπεται στο σύμπλοκο  $[M(en)_3][ClO_4]_y$  του οποίου η δομή δεν παρουσιάζει Jahn-Teller παραμόρφωση και υδατικό διάλυμα του εμφανίζει δύο μεταπτώσεις στα 480 και 760 nm αποδιδόμενες στη βασική κατάσταση. Τα x και y μπορούν να έχουν τιμή από 2 έως 4 (λαμβάνοντας υπόψη τις χημικές ιδιότητες ενός εκάστου στοιχείου) και το μέταλλο έχει ατομικό αριθμό από 25-28.

Να δικαιολογηθούν αναλυτικά:

- Ποιο είναι το μέταλλο, η οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου στις δύο ενώσεις και οι τιμές x και y,
- Να αποδοθούν οι απορροφήσεις που δίνονται παραπάνω με φασματοσκοπικούς όρους
- Να εξηγήσετε στο σύμπλοκο  $[M(en)_3][ClO_4]_y$  ποια απορρόφηση αντιστοιχεί στο 10Dq λαμβάνοντας υπόψη μόνο τη βασική κατάσταση.

## Απαντήσεις

► Από τα δεδομένα της άσκησης προκύπτει ότι θα πρέπει να γνωρίζουμε ποιό είναι το ligand με την συντομογραφία en. Με en αποδίδουμε την ένωση ethylenediamine =  $H_2NCH_2CH_2NH_2$  η οποία είναι ουδέτερο μόριο και δρα διδραστικά.

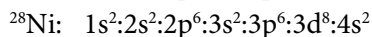
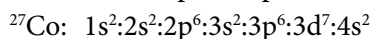
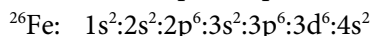
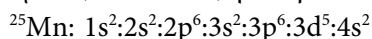
■ Το σύμπλοκο τμήμα των ενώσεων  $[M(en)_3] [ClO_4]_x$  και  $[M(en)_3] [ClO_4]_y$  δεν περιλαμβάνει άλλα ligands, με αυτά των  $[ClO_4]^{-1}$  ιόντων να δρουν μόνο για την εξουδετέρωση του φορτίου του συμπλόκου. Επομένως το μέταλλο έχει αριθμό συναρμογής 6 και επομένως έχουμε οκταεδρική γεωμετρία.

■ Εφόσον τα  $x$  και  $y$  μπορούν να πάρουν τιμές από 2-4, σημαίνει ότι η οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου μπορεί να είναι M(II), M(III) και M(IV)

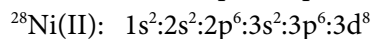
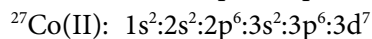
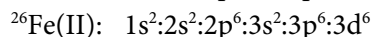
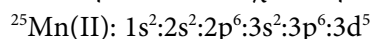
■ Το σύμπλοκο  $[M(en)_3] [ClO_4]_x$  και το σύμπλοκο  $[M(en)_3] [ClO_4]_y$  που προκύπτει μετά την αντίδραση με  $O_2$  έχουν την ίδια γεωμετρία παρουσιάζουν όμως διαφορετική συμπεριφορά τόσο σε στερεά κατάσταση όσο και σε διάλυμα.

Σε στερεά κατάσταση το σύμπλοκο  $[M(en)_3] [ClO_4]_x$  παρουσιάζει Jahn-Teller παραμόρφωση ενώ το  $[M(en)_3] [ClO_4]_y$  δεν παρουσιάζει. Στα φάσματα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) υδατικά διαλύματά τους παρουσιάζουν 1 και 2 απορροφήσεις αντίστοιχα. Είναι προφανές ότι το μέταλλο δεν βρίσκεται στην ίδια οξειδωτική βαθμίδα. Θα πρέπει το  $[M(en)_3] [ClO_4]_x$  να οξειδώνεται μιας και αντιδρά παρουσία του οξειδωτικού  $O_2$ . Μπορούμε επομένως να συμπεράνουμε ότι στο σύμπλοκο  $[M(en)_3] [ClO_4]_x$  το μέταλλο βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα M(II) ή M(III) ενώ στο σύμπλοκο  $[M(en)_3] [ClO_4]_y$  στην οξειδωτική βαθμίδα M(III) ή M(IV) εφόσον οι τιμές  $x$  και  $y$  κυμαίνονται από 2-4.

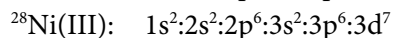
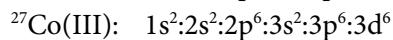
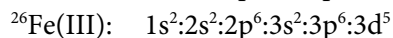
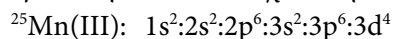
■ Τα στοιχεία με ατομικό αριθμό 25-28 είναι τα ακόλουθα:  $^{25}Mn$ ,  $^{26}Fe$ ,  $^{27}Co$  και  $^{28}Ni$  με τις ακόλουθες ηλεκτρονικές διαμορφώσεις:



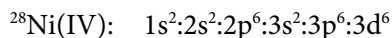
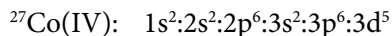
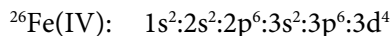
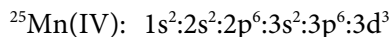
Τα δισθενή ιόντα τους έχουν την ακόλουθη ηλεκτρονική διαμόρφωση:



Τα τρισθενή ιόντα τους έχουν την ακόλουθη ηλεκτρονική διαμόρφωση:



Τα τετρασθενή ιόντα τους έχουν την ακόλουθη ηλεκτρονική διαμόρφωση:



Από τα ανωτέρω ιόντα θα πρέπει να αποκλεισθούν τα ιόντα Co(IV) και Ni(IV) καθώς οι οξειδωτικές αυτές καταστάσεις δεν υπάρχουν υπό κανονικές συνθήκες και επιτυγχάνονται μόνο με την χρήση ειδικών οξειδωτικών διαδικασιών. Επομένως τα πιθανά μέταλλα είναι Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Co(II), Co(III), Ni(II) και Ni(III).

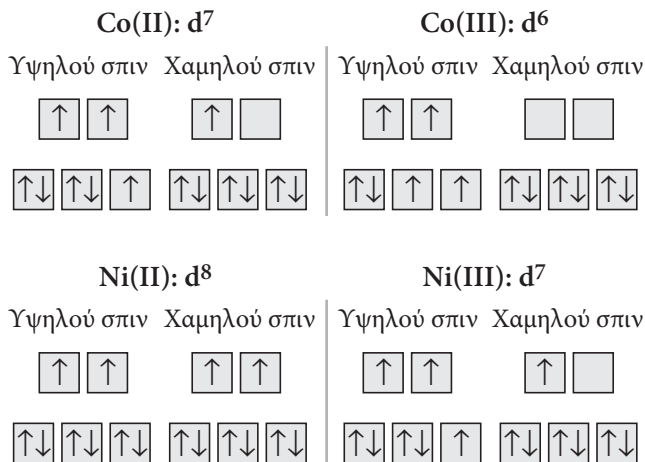
■ Από το δεδομένα γνωρίζουμε ότι το σύμπλοκο  $[\text{M(en)}_3] [\text{ClO}_4]_x$  παρουσιάζει Jahn-Teller παραμόρφωση ενώ το  $[\text{M(en)}_3] [\text{ClO}_4]_y$  δεν παρουσιάζει. Το φαινόμενο Jahn-Teller εμφανίζεται στα οκταεδρικά σύμπλοκα στα οποία παρατηρείται ανισοκατανομή ηλεκτρονίων στα αξονικά τροχιακά, δηλαδή στα  $d_{x^2-y^2}$  και  $d_{z^2}$ . Θα πρέπει επομένως να εξετάσουμε σε ποια ιόντα αναμένουμε Jahn-Teller παραμόρφωση, λαμβανομένου υπόψη ότι έχουμε διαφοροποίηση των d τροχιακών λόγω του πεδίου που εισάγουν τα ligands, με βάση τη θεωρία κρυσταλλικού πεδίου. Αναμένουμε επομένως τις ακόλουθες ηλεκτρονικές διαμορφώσεις για ασθενές(υψηλού σπιν) και ισχυρό(χαμηλού σπιν) οκταεδρικό πεδίο, λαμβανομένων πάντοτε υπόψη, η απαγορευτική αρχή του Pauli και ο κανόνας του Hund.

### Οκταεδρικό πεδίο

Mn(II)		Mn(III)		Mn(IV)	
Υψηλού σπιν	Χαμηλού σπιν	Υψηλού σπιν	Χαμηλού σπιν	Υψηλού σπιν	Χαμηλού σπιν

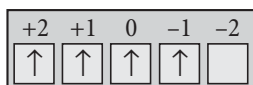
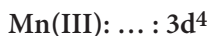
  

Fe(II): $d^6$		Fe(III): $d^5$		Fe(IV): $d^4$	
Υψηλού σπιν	Χαμηλού σπιν	Υψηλού σπιν	Χαμηλού σπιν	Υψηλού σπιν	Χαμηλού σπιν



Από τις ανωτέρω ηλεκτρονικές διαμορφώσεις προκύπτει ότι τα σύμπλοκα που παρουσιάζουν Jahn-Teller παραμόρφωση είναι το σύμπλοκο υψηλού σπιν (ασθενούς πεδίου)  $[\text{Mn}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_3$ , το σύμπλοκο υψηλού σπιν (ασθενούς πεδίου)  $[\text{Fe}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_4$ , το σύμπλοκο χαμηλού σπιν (ισχυρού πεδίου)  $[\text{Co}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_2$  και το σύμπλοκο χαμηλού σπιν (ισχυρού πεδίου)  $[\text{Ni}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_3$ . Το σύμπλοκο το οποίο δεν παρουσιάζει Jahn-Teller παραμόρφωση, είναι προϊόν οξείδωσης ενός των προηγούμενων συμπλόκων και το μέταλλο βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα +3 ή +4, είναι ένα εκ των  $[\text{Mn}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_4$  και  $[\text{Co}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_3$ . Τα άλλα δύο μέταλλα αποκλείονται καθώς στα σύμπλοκα αυτά η οξειδωτική βαθμίδα του Fe θα έπρεπε να είναι +5 και στο αντίστοιχο του Ni +4.

■ Για να αποφασίσουμε ποιο από τα ζεύγη των συμπλόκων:  $[\text{Mn}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_3 - [\text{Mn}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_4$  και  $[\text{Co}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_2 - [\text{Co}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_3$  είναι το ζητούμενο θα πρέπει να εξετάσουμε ποιο σύμπλοκο παρουσιάζει 1 και 2 επιτρεπτές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις αντίστοιχα. Οι φασματοσκοπικοί όροι για τα ελεύθερα μεταλλοϊόντα Mn(III), Mn(IV), Co(II) και Co(III) προσδιορίζονται από το αλγεβρικό άθροισμα των τιμών του τρίτου κβαντικού αριθμού ml των d ηλεκτρονίων, ήτοι:



$$\Sigma m_l = L = 2 + 1 + 0 + (-1) = 2.$$

$$\Sigma m_s = S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 2$$

Mn(IV): ... : 3d<sup>3</sup>

+2	+1	0	-1	-2
↑	↑	↑		

$$\Sigma m_l = L = 2+1+0 = 3.$$

$$\Sigma m_s = S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 3/2$$

Co(II): ... : 3d<sup>7</sup>

+2	+1	0	-1	-2
↑↓	↑↓	↑	↑	↑

$$\Sigma m_l = L = 2+2+1+1+0+(-1)+(-2) = 3.$$

$$\Sigma m_s = S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) + (-\frac{1}{2}) = 3/2$$

Co(III): ... : 3d<sup>6</sup>

+2	+1	0	-1	-2
↑↓	↑	↑	↑	↑

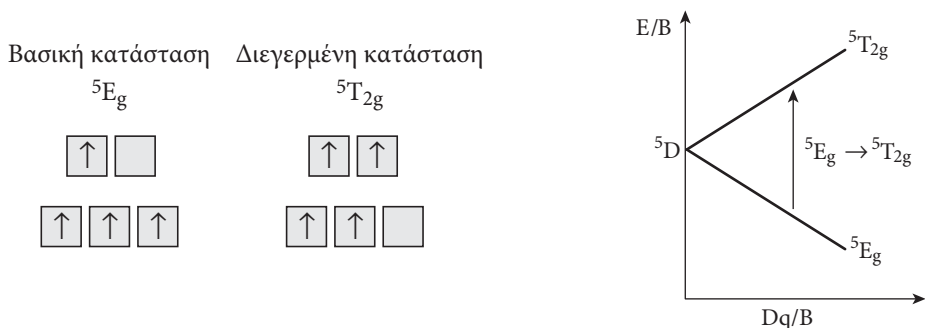
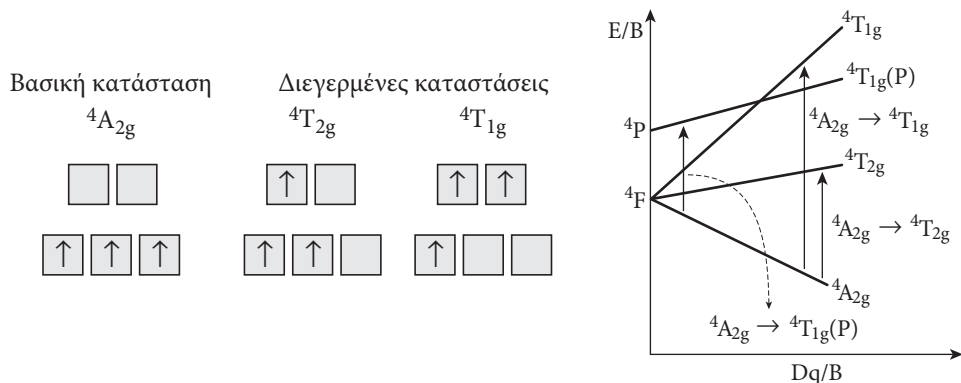
$$\Sigma m_l = L = 2+2+1+0+(-1)+(-2) = 2.$$

$$\Sigma m_s = S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 2$$

Γνωρίζοντας ότι οι φασματοσκοπικοί όροι ορίζονται ως ακολούθως: L=0 φασματοσκοπικός όρος S, L=1 φασματοσκοπικός όρος P, L=2 φασματοσκοπικός όρος D, L=3 φασματοσκοπικός όρος F, L=4 φασματοσκοπικός όρος G κ.λπ.

Προκύπτει ότι για το Mn(III) ο φασματοσκοπικός όρος είναι D, για το Mn(IV), F για το Co(II), F και για το Co(III), D. Η πολλαπλότητα του κάθε φασματοσκοπικού όρου ορίζεται με βάση το αλγεβρικό άθροισμα των τιμών του τέταρτου κβαντικού αριθμού  $m_s$ ,  $\Sigma m_s = S$  και από την σχέση  $2S+1$ . Έτσι για το Mn(III) η πολλαπλότητα είναι 5, για το Mn(IV) 4, για το Co(II) 4 και για το Co(III) 5. Επομένως οι φασματοσκοπικοί όροι των μεταλλοϊόντων είναι Mn(III) = <sup>5</sup>D, Mn(IV) = <sup>4</sup>F, Co(II) = <sup>4</sup>F, Co(III) = <sup>5</sup>D. Οι φασματοσκοπικοί όροι καθορίζουν και τον αριθμό των εκφυλισμένων μικροκαταστάσεων που έχουν την ίδια ενέργεια, από την σχέση  $2L+1$ . Επομένως για το Mn(III) με φασματοσκοπικό όρο <sup>5</sup>D, αναμένουμε 5 μικροκαστάσεις, για το Mn(IV) = <sup>4</sup>F, 7 μικροκαστάσεις, για το Co(II) = <sup>4</sup>F, 7 μικροκαστάσεις και για το Co(III) = <sup>5</sup>D, 5 μικροκαστάσεις. Σε οκταεδρικό πεδίο, λόγω δημιουργίας του συμπλόκου αίρεται ο εκφυλισμός λόγω διαφοροποίησης των d τροχιακών.

Εξετάζουμε το σύμπλοκο [Mn(en)<sub>3</sub>] [ClO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> το οποίο είναι υψηλού σπιν (ασθενούς πεδίου) επειδή με βάση τα δεδομένα παρουσιάζει Jahn-Teller παραμόρφωση.


$$[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{ClO}_4]_4$$


Το σύμπλοκο οξειδωσης  $[\text{Mn}(\text{en})_3] [\text{ClO}_4]_4$  παρουσιάζει την ανωτέρω διαφοροποίηση σε οκταεδρικό πεδίο. Η ηλεκτρονική διαμόρφωση είναι η ίδια είτε το πεδίο που εισάγουν τα ligands είναι ασθενές, είτε ισχυρό και επομένως η πολλαπλότητα είναι η ίδια.

16<sup>ο</sup>

## Κεφάλαιο

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ**

Στο κεφάλαιο αυτό δίνονται ως ενότητες μια σειρά ενώσεων συναρμογής των οποίων η παρασκευή και η φασματοσκοπική τους μελέτη μπορούν να αποτελέσουν αντικείμενο των εργαστηριακών ασκήσεων των αντίστοιχων μαθημάτων.

Θεωρείται σκόπιμο και δίνονται αρκετά παραδείγματα σε κάθε ενότητα ούτως ώστε να υπάρχει η δυνατότητα επιλογής στον διδάσκοντα, των ασκήσεων εκείνων που θεωρεί ότι ανταποκρίνονται περισσότερο στην υλικοτεχνική υποδομή του εργαστηρίου και στις διδακτικές ανάγκες των φοιτητών.

**1<sup>η</sup> Πειραματική Άσκηση**

16.1 Σύνθεση και Μελέτη της Δομής Ενώσεων Συναρμογής με ligands βάσεις του Schiff

**2<sup>η</sup> Πειραματική Άσκηση**

16.2 Σύνθεση και Μελέτη της Δομής Ενώσεων Συναρμογής Αριθμού Συναρμογής 4

**3<sup>η</sup> Πειραματική Άσκηση**

16.3 Μελέτη της Δομής Ενώσεων Συναρμογής Αριθμού Συναρμογής 5

**4<sup>η</sup> Πειραματική Άσκηση**

16.4 Προσδιορισμός της Φασματοχημικής Σειράς των Ligands,  $\text{Cl}^-$ , en,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{acac}^-$ ,  $\text{ox}^-$  με Ενώσεις Συναρμογής του Co(III)

**5<sup>η</sup> Πειραματική Άσκηση**

16.5 Μελέτη των Ηλεκτρονικών Μεταπτώσεων Ενώσεων Συναρμογής του Cr(III) με Χρήση των Διαγραμμάτων Tanabe-Sugano και Προσδιορισμός της Φασματοχημικής Σειράς των Ligands,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ , en,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{acac}^-$ , urea,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ox}^-$

1<sup>η</sup>

Πειραματική Άσκηση

**16.1 Σύνθεση και Μελέτη της Δομής Ενώσεων Συναρμογής με ligands βάσεις του Schiff****16.1.1 Σύνθεση και μελέτη της δομής των ενώσεων συναρμογής Mn(salen)(SCN), Mn(Hsaladhp)<sub>2</sub> και Ni(salen)**

Σκοπός της άσκησης αυτής είναι:

- I) να παρασκευασθούν ενώσεις συναρμογής του μαγγανίου και του νικελίου και
- II) να μελετηθούν με φασματοσκοπικές μεθόδους, με μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων και της μοριακής αγωγιμότητας διαλυμάτων αυτών των ενώσεων συναρμογής.

Με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης

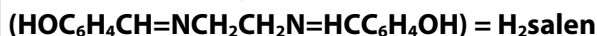
- α) θα εξαχθούν συμπεράσματα για τον τρόπο συναρμογής των ligands με το μέταλλο,
- β) θα προσδιορισθεί η οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου στις ενώσεις συναρμογής,
- γ) θα προσδιορισθεί το πεδίο που εισάγουν τα ligands
- δ) θα προσδιορισθεί αν οι ενώσεις συναρμογής είναι ηλεκτρολύτες στα διαλύματά τους και
- ε) θα προταθούν οι δομές των ενώσεων συναρμογής.

Πιο συγκεκριμένα στην άσκηση αυτή θα παρασκευασθούν

- 1) το ligand  $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{HCC}_6\text{H}_4\text{OH}) = \text{H}_2\text{salen}$
- 2) το ligand  $(\text{HOCH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{C}-\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}) = \text{H}_3\text{saladhp}$
- 3) η ένωση συναρμογής  $\text{Mn}(\text{salen})(\text{SCN})$
- 4) η ένωση συναρμογής  $\text{Mn}(\text{Hsaladhp})_2$
- 5) η ένωση συναρμογής  $\text{Ni}(\text{salen})$

Θα ληφθούν τα φάσματα IR και UV-Vis τόσο των ligands όσο και των ενώσεων συναρμογής, θα υπολογισθεί η μαγνητική επιδεκτικότητα και η μαγνητική ροπή,  $\mu_{\text{eff}}$ , και θα μετρηθεί η μοριακή αγωγιμότητα διαλυμάτων των ενώσεων συναρμογής.



**16.1.2 Παρασκευή του ligand****Απαιτούμενα όργανα και αντιδραστήρια****Αντιδραστήρια – Κανόνες ασφάλειας**

**Salicylhaldehyde (Σαλικυλική αλδεΐδη), 2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO:** Υγρό. Επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης, ερεθιστικό στα μάτια, στο δέρμα και το αναπνευστικό σύστημα. Να χρησιμοποιούνται προστατευτικά γάντια, ρούχα και γυαλιά. Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια να γίνεται πλύση με άφθονο νερό και να ζητούνται ιατρικές συμβουλές.

**Ethylenediamine (Αιθυλενοδιαμίνη), H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>:** Δύσοσμο υγρό, διαβρωτικό, υγροσκοπικό, προκαλεί εγκαύματα. Επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης, ερεθιστικό στα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα. Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια να γίνεται πλύση με άφθονο νερό και να ζητούνται ιατρικές συμβουλές.

**Methanol (Μεθανόλη), CH<sub>3</sub>OH:** Εύφλεκτο υγρό, εξατμίζεται εύκολα. Τοξικό σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής και επαφής με το δέρμα. Να φυλάσσεται σε κλειστά δοχεία και μακριά από εστίες που προκαλούν ανάφλεξη.

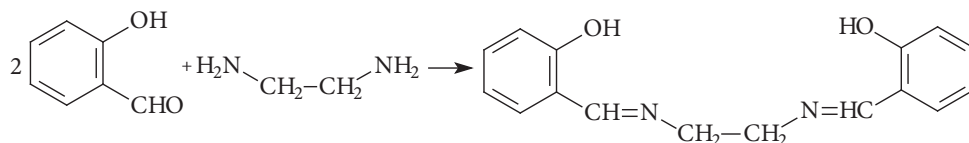
**Όργανα:** Κωνική φιάλη μέχρι 250 mL, μαγνητάκι ανάδευσης, μαγνητικός αναδευτήρας με θερμαινόμενη πλάκα, σιφώνιο εφοδιασμένο είτε με έμβολο είτε με πλαστική αντλία ρύθμισης αναρρόφησης και ροής (roire), ηθμός διήθησης G<sub>3</sub> ή χαρτί διήθησης, σπάτουλα, ζυγός, ογκομετρικός κύλινδρος 50 - 100 mL.

**Παρασκευή του ligand H<sub>2</sub>salen:** Το ligand παρασκευάζεται με συμπύκνωση σαλικυλικής αλδεΐδης και αιθυλενοδιαμίνης ως εξής:

Σε κωνική φιάλη μέχρι 250 mL με μαγνητάκι ανάδευσης προστίθενται 30 mL μεθανόλης. Κατόπιν προστίθενται 2,5 mmol αιθυλενοδιαμίνης (Προσοχή η αιθυλενοδιαμίνη είναι δύσοσμη και ατμίζει. Θα ληφθεί από το μπουκάλι με σιφώνιο εφοδιασμένο είτε με έμβολο είτε με πλαστική αντλία ρύθμισης αναρρόφησης και ροής (roire) ΧΩΡΙΣ αναρρόφηση με το στόμα) και 5 mmol σαλικυλικής αλδεΐδης (με τον ίδιο τρόπο όπως και η αιθυλενοδιαμίνη). Το όλο διάλυμα αναδεύεται σε μαγνητικό αναδευτήρα με θερμαινόμενη πλάκα για 15 λεπτά και με ελαφρά θέρμανση στους 50°C. Κατόπιν το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι 10 mL περίπου. Με ψύξη σε πάγο αρχίζει η καταβύθιση του ligand ως κιτρίνου κρυσταλλικού στερεού. Για να διευκολυνθεί η καταβύθιση, μπορούν να προστεθούν μικρές ποσότητες αιθέρα. Το κιτρίνο κρυσταλλικό στερεό παραλαμβάνεται με διήθηση σε ηθμό

G<sub>3</sub> ή χάρτινο ηθμό, ξηραίνεται στον αέρα ή στο πυριαντήριο στους 90-100°C και φυλάσσεται σε μπουκαλάκι.

Αντίδραση παρασκευής του ligand:



Σχήμα 16.1.1. Η αντίδραση παρασκευής και ο συντακτικός τύπος του ligand H<sub>2</sub>salen

### 16.1.3 Παρασκευή της ένωσης συναρμογής Mn(salen)(SCN) ή [N,N'-ethylenebis(salicylideneiminato)](isothiocyanato)manganese

Απαιτούμενα όργανα και αντιδραστήρια

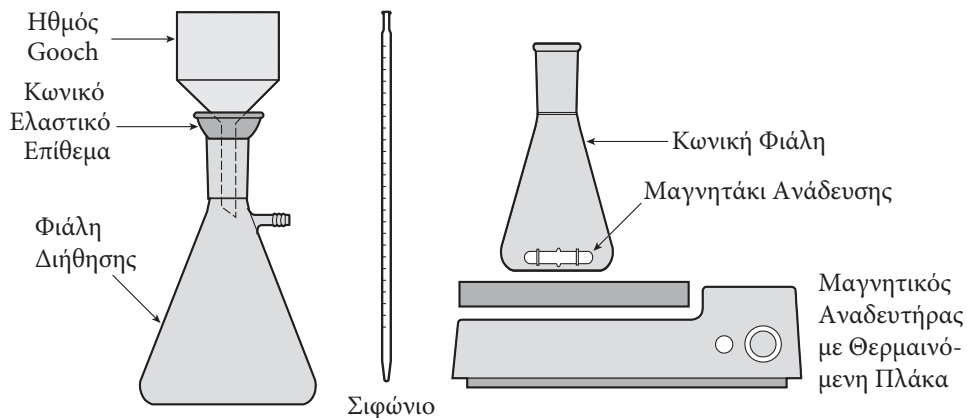
**Αντιδραστήρια - Κανόνες ασφάλειας**

**Manganese dichloride tetrahydrate** (τετραένυδρο χλωριούχο μαγγάνιο), **MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O**: Στερεό, επιβλαβές σε περίπτωση εισπνοής, κατάποσης ή επαφής με το δέρμα. Να χρησιμοποιούνται προστατευτικά γάντια, ρούχα και να υπάρχει καλός αερισμός. Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια να γίνεται πλύση με άφθονο νερό και να ζητούνται ιατρικές συμβουλές. Να αφαιρούνται τα ρούχα σε περίπτωση ρύπανσης τους.

**Sodium hydroxide** (Υδροξείδιο του Νατρίου) **NaOH**: Υγροσκοπικό στερεό, Διαβρωτικό, πολύ καυστικό, σχηματίζει ισχυρά αλκαλικά διαλύματα. Προκαλεί εγκαύματα, επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής, επαφής με το δέρμα. Να χρησιμοποιούνται προστατευτικά γάντια, ρούχα και γυαλιά. Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια να γίνεται πλύση με άφθονο νερό και να ζητούνται ιατρικές συμβουλές. Σε περίπτωση ατυχήματος να ζητάται ιατρική φροντίδα (αν δεν αισθάνεστε καλά).

**Ammonium thiocyanate** (Θειοκυανούχο αμμώνιο), **NH<sub>4</sub>SCN**: Στερεό, επιβλαβές σε περίπτωση εισπνοής, κατάποσης ή επαφής με το δέρμα. Η επαφή με οξέα προκαλεί απελευθέρωση πολύ τοξικών αερίων. Να φυλάσσεται μακριά από τροφές και νερό. Να μην αποβάλλεται στο περιβάλλον.

Όργανα: Κωνική φιάλη μέχρι 250 mL, μαγνητάκι ανάδευσης, μαγνητικός αναδευτήρας με θερμαινόμενη πλάκα, ηθμός διήθησης G<sub>3</sub> ή χαρτί διήθησης, αριθμη-



**Σχήμα 16.1.2.** Ορισμένα όργανα και διατάξεις που απαιτούνται για την παρασκευή των ενώσεων συναρμογής.

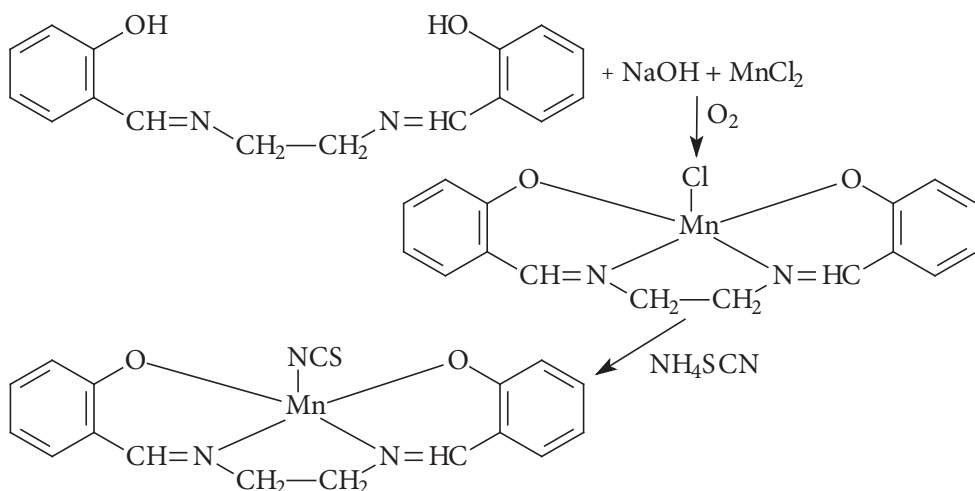
μένο σιφώνιο των 5 ή 10 mL με έμβολο ή ρυθμιστή αναρρόφησης (*poire*), σπάτουλα, ζυγός, ογκομετρικός κύλινδρος 50 - 100 mL.

*Παρασκευή της ένωσης συναρμογής Mn(salen)(SCN):* Η παρασκευή της ένωσης συναρμογής του μαγγανίου μπορεί να γίνει και χωρίς προηγούμενη απομόνωση του ligand. Σ' αυτή την περίπτωση, η οποία λέγεται *template σύνθεση*, η διαδικασία που ακολουθείται είναι η ακόλουθη.

Σε κωνική φιάλη μέχρι 250 mL με μαγνητάκι ανάδευσης προστίθενται 30 mL μεθανόλης. Κατόπιν προστίθενται 2,5 mmol αιθυλενοδιαμίνης (*Προσοχή η αιθυλενοδιαμίνη είναι δύσοσμη και ατμίζει. Θα ληφθεί από το μπουκάλι με σιφώνιο εφοδιασμένο είτε με έμβολο είτε με πλαστική αντλία ρύθμισης αναρρόφησης και ροής (poire) ΧΩΡΙΣ αναρρόφηση με το στόμα*) και 5 mmol σαλικυλικής αλδεΐδης (με τον ίδιο τρόπο όπως και η αιθυλενοδιαμίνη). Το όλο διάλυμα αναδεύεται σε μαγνητικό αναδευτήρα με θερμαινόμενη πλάκα για 15 λεπτά και με ελαφρά θέρμανση στους 50°C. Κατόπιν προστίθενται 5 mmol NaOH και το μίγμα αναδεύεται με ελαφρά θέρμανση μέχρι να διαλυθεί το NaOH (για ευκολότερη διάλυση του NaOH συνιστάται προηγουμένως να έχει κονιοποιηθεί). Διακόπτεται η θέρμανση, το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί και σε θερμοκρασία δωματίου προστίθενται 2,5 mmol  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ή αντίστοιχου άλατος του δισθενούς μαγγανίου σε μικρές ποσότητες είτε σε στερεά κατάσταση είτε διαλυμένο σε 10 mL μεθανόλης. Ακολουθεί ανάδευση επί 15 λεπτά. Στη συνέχεια προστίθενται 10 mmol στερεού  $\text{NH}_4\text{SCN}$  σε μικρές ποσότητες. Η ανάδευση συνεχίζεται για άλλα 15 λεπτά. Αποχωρίζεται καφέ μικροκρυσταλλικό στερεό. Μετά την καταβύθιση το στερεό προϊόν συλλέγεται μετά από διήθηση με χάρτινο ηθμό και ξηραίνεται στην ατμόσφαι-

ρα ή σε πυριαντήριο στους 100°C περίπου. Το προϊόν φυλάσσεται σε μπουκαλάκι για περαιτέρω μελέτη.

**Αντίδραση παρασκευής:** Δε δίνονται οι συντελεστές και όλα τα προϊόντα, για να συμπληρωθούν από τους φοιτητές, αφού μελετήσουν όλα τα φασματοσκοπικά και μαγνητικά δεδομένα και καταλήξουν σε συμπεράσματα για την οξειδωτική βαθμίδα του μεταλλικού ιόντος.



**Σχήμα 16.1.3.** Η αντίδραση παρασκευής (χωρίς συντελεστές) και ο συντακτικός τύπος της ένωσης συναρμογής Mn(salen)(SCN). Η αντίδραση παρασκευής του ligand H<sub>2</sub>salen δίνεται στο προηγούμενο σχήμα 16.1.1.

#### 16.1.4 Παρασκευή του ligand (HOCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)C-N=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH = 1,3-dihydroxy-2-methyl-(salicylideneamino)propane = H<sub>3</sub>saladhp

**Απαιτούμενα όργανα και αντιδραστήρια**

**Αντιδραστήρια - Κανόνες ασφάλειας**

**Salicylaldehyde** (Σαλικυλική αλδεΐδη), 2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO: Δύσοσμο υγρό. Επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης, ερεθιστικό στα μάτια, στο δέρμα και το αναπνευστικό σύστημα. Να χρησιμοποιούνται προστατευτικά γάντια, ρούχα και γυαλιά. Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια να γίνεται πλύση με άφθονο νερό και να ζητούνται ιατρικές συμβουλές.

**1,2-dihydroxy-2-methyl-propylamine-2**, (HOCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)C-NH<sub>2</sub>: Δύσοσμο υγρό, διαβρωτικό, υγροσκοπικό, προκαλεί εγκαύματα. Επιβλαβές σε περίπτωση

κατάποσης, ερεθιστικό στα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα. Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια να γίνεται πλύση με άφθονο νερό και να ζητούνται ιατρικές συμβουλές.

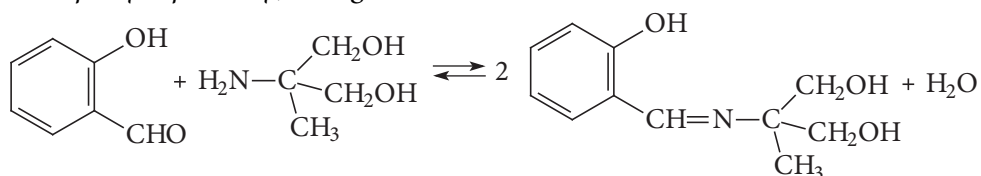
**Dimethylformamide (Διμεθυλοφορμαμίδιο), dmf,  $\text{OHCN}(\text{CH}_3)_2$ ,** Δύσοσμο υγρό, διαβρωτικό. Επιβλαβές για τα έμβρυα, σε περίπτωση κατάποσης ή αναπνοής, ερεθιστικό στα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα. Να αποφεύγετε να εκτίθεσθε σε επαφή. Σε περίπτωση ατυχήματος να ζητάται ιατρική φροντίδα αν δεν αισθάνεστε καλά.

**Όργανα:** Κωνική φιάλη μέχρι 250 mL, μαγνητάκι ανάδευσης, σπάτουλα, ζυγός, μαγνητικός αναδευτήρας με θερμαινόμενη πλάκα, ηθμός διήθησης  $G_3$  ή χαρτί διήθησης, αριθμημένο σιφώνιο των 5 ή 10 mL με έμβολο ή πλαστική αντλία ρύθμισης αναρρόφησης και ροής (roire).

**Παρασκευή του ligand  $H_3saladh_p$ .** Το ligand παρασκευάζεται με συμπύκνωση σαλικυλικής αλδεΐδης και 1,2-dihydroxy-2-methyl-propylamine-2 ως εξής:

Σε κωνική φιάλη μέχρι 250 mL με μαγνητάκι ανάδευσης προστίθενται 50 mL dmf. Κατόπιν προστίθενται 2,5 mmol 1,2-dihydroxy-2-methyl-propylamine-2 και 2,5 mmol σαλικυλικής αλδεΐδης (*Προσοχή η σαλικυλική αλδεΐδη είναι δύσοσμη και ατμίζει. Θα ληφθεί από το μπουκάλι με σιφώνιο εφοδιασμένο είτε με έμβολο είτε με πλαστική αντλία ρύθμισης αναρρόφησης και ροής(roire) ΧΩΡΙΣ αναρρόφηση με το στόμα*). Το όλο διάλυμα αναδεύεται σε μαγνητικό αναδευτήρα με θερμαινόμενη πλάκα για 15 λεπτά και με ελαφρά θέρμανση στους 50°C. Σε περίπτωση που πρέπει να απομονωθεί το ligand  $H_3saladh_p$ , απομακρύνεται όλος ο διαλύτης με evaporator. Το ελαιώδες συμπύκνωμα διαλύεται σε απόλυτη μεθανόλη ή αιθανόλη και προστίθεται άνυδρος αιθέρας. Το προϊόν είναι κίτρινο στερεό. Το κίτρινο κρυσταλλικό στερεό παραλαμβάνεται μετά από διήθηση με ηθμό Gooch  $G_3$  ή χαρτί διήθησης, ξηραίνεται στον αέρα ή σε πυριαντήριο στους 100°C περίπου και φυλάσσεται σε μπουκαλάκι.

*Αντίδραση παρασκευής του ligand:*



**Σχήμα 16.1.4.** Η αντίδραση παρασκευής και ο συντακτικός τύπος του ligand  $H_3saladh_p$

### 16.1.5 Παρασκευή της ένωσης συναρμογής $Mn(Hsaladhp)_2$

#### Απαιτούμενα όργανα και αντιδραστήρια

**Manganese dichloride tetrahydrate** (τετραένυδρο χλωριούχο μαγγάνιο),  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ : Στερεό. Επιβλαβές σε περίπτωση εισπνοής, κατάποσης ή επαφής με το δέρμα. Να χρησιμοποιούνται προστατευτικά γάντια, ρούχα και να υπάρχει καλός αερισμός. Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια να γίνεται πλύση με άφθονο νερό και να ζητούνται ιατρικές συμβουλές. Να αφαιρούνται τα ρούχα σε περίπτωση ρύπανσης τους.

**Salicylaldehyde** (Σαλικυλική αλδεΐδη),  $2-(OH)C_6H_4CHO$ : Δύσοσμο υγρό. Επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης, ερεθιστικό στα μάτια, στο δέρμα και το αναπνευστικό σύστημα. Να χρησιμοποιούνται προστατευτικά γάντια, ρούχα και γυαλιά. Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια να γίνεται πλύση με άφθονο νερό και να ζητούνται ιατρικές συμβουλές.

**1,2-dihydroxy-2-methyl-propylamine-2**,  $(HOCH_2)_2(CH_3)C-NH_2$ : Δύσοσμο υγρό, διαβρωτικό, υγροσκοπικό, προκαλεί εγκαύματα. Επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης, ερεθιστικό στα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα. Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια να γίνεται πλύση με άφθονο νερό και να ζητούνται ιατρικές συμβουλές.

**Sodium hydroxide** (Υδροξείδιο του Νατρίου)  $NaOH$ : Υγροσκοπικό στερεό, διαβρωτικό, πολύ καυστικό, σχηματίζει ισχυρά αλκαλικά διαλύματα. Προκαλεί εγκαύματα, επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής, επαφής με το δέρμα. Να χρησιμοποιούνται προστατευτικά γάντια, ρούχα και γυαλιά. Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια να γίνεται πλύση με άφθονο νερό και να ζητούνται ιατρικές συμβουλές. Σε περίπτωση ατυχήματος να ζητάται ιατρική φροντίδα αν δεν αισθάνεστε καλά.

**Dimethylformamide** (Διμεθυλοφορμαμίδιο),  $dmf$ ,  $OHCN(CH_3)_2$ , Δύσοσμο υγρό, διαβρωτικό. Επιβλαβές για τα έμβρυα σε περίπτωση κατάποσης ή αναπνοής, ερεθιστικό στα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα. Να αποφεύγετε να εκτίθεστε σε επαφή. Σε περίπτωση ατυχήματος να ζητάται ιατρική φροντίδα αν δεν αισθάνεστε καλά.

**Όργανα:** Κωνική φιάλη μέχρι 250 mL, μαγνητάκι ανάδευσης, σπάτουλα, ζυγός, μαγνητικός αναδευτήρας με θερμαινόμενη πλάκα, ηθμός διήθησης  $G_3$  ή χαρτί διήθησης, αριθμημένο σιφώνιο των 5 ή 10 mL με έμβολο ή πλαστική αντλία ρύθμισης αναρρόφησης και ροής (roire).

**Παρασκευή της ένωσης συναρμογής  $Mn(Hsaladhp)_2$ .** Η παρασκευή της ένωσης